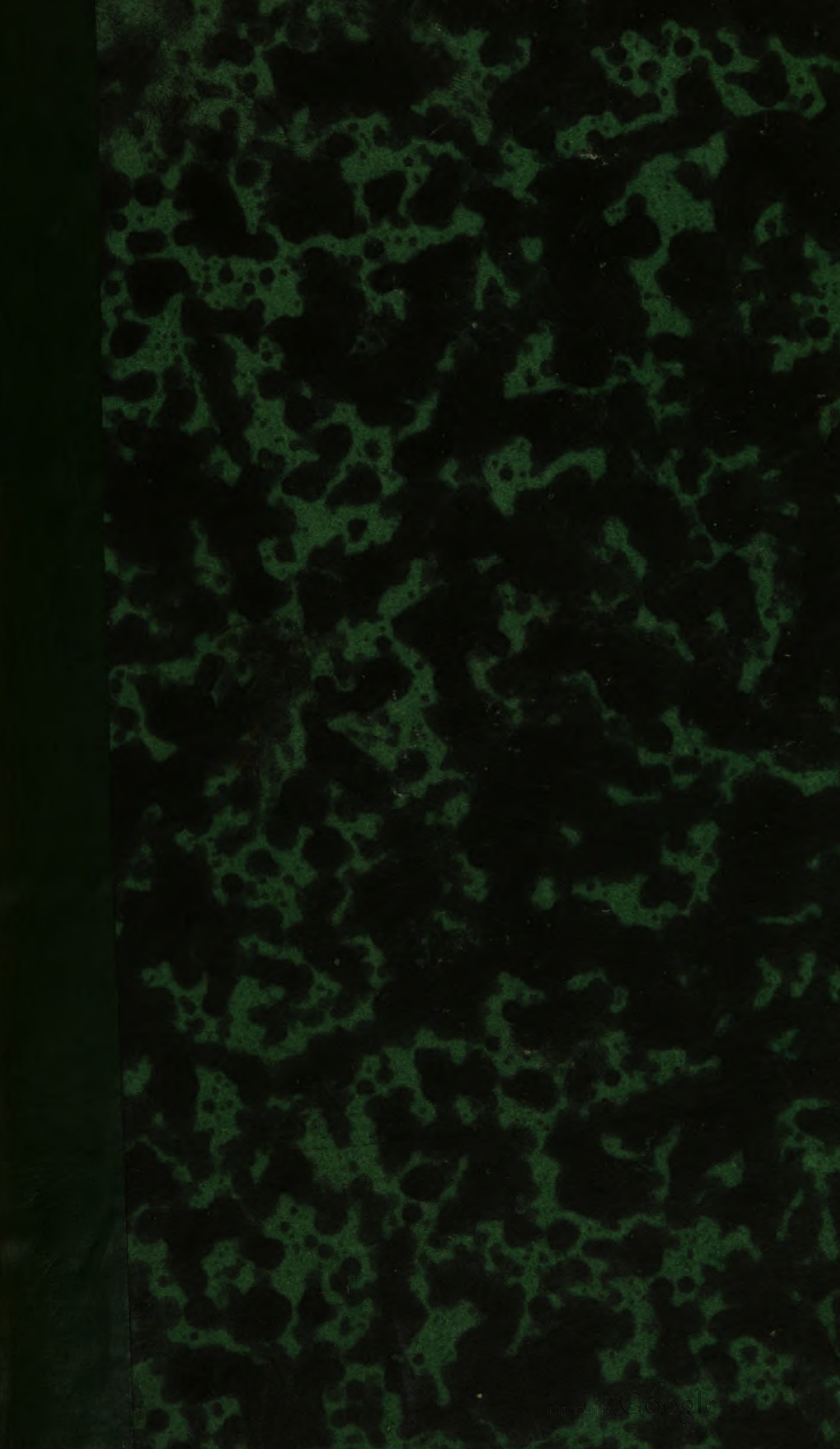
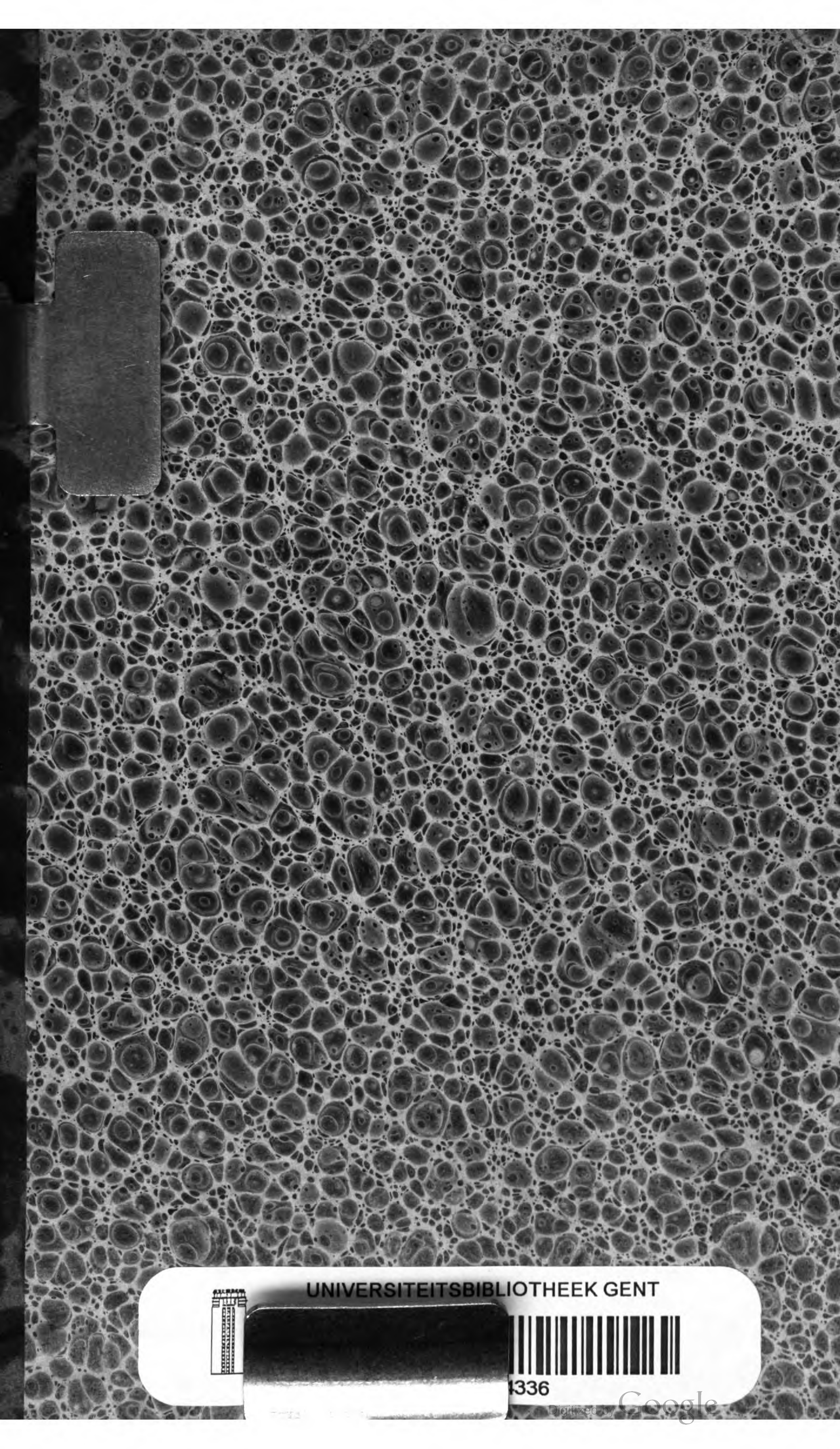
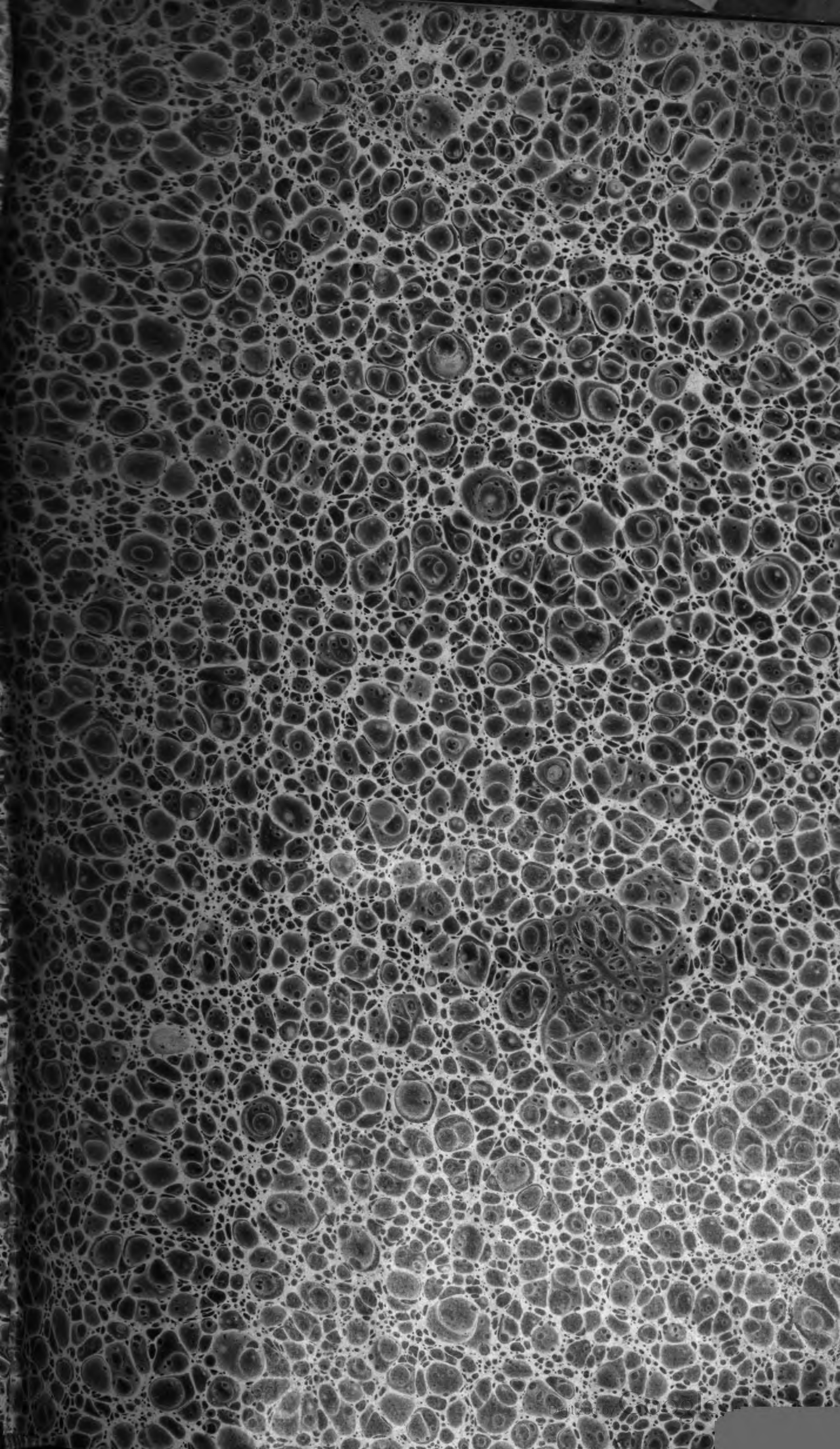






JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1858.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

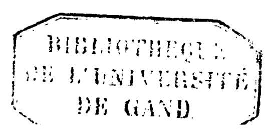
GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

FÜNF UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des fünf und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber Buchentheer-Kreosot und die Destillationsprodukte des Guajakharzes.

Von

H. Hlasiwetz.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. XXX. Bd.)

I.

Im Verlaufe einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung war ich auf eine krystallisirte Verbindung des Kreosots mit Kali aufmerksam geworden, welche es möglich zu machen schien, einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung dieses interessanten Oeles, über welches die Meinungen trotz wiederholter Untersuchungen noch immer sehr auseinander gehen, zu gewinnen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Barth den Gegenstand weiter bearbeitet, und es wird nach den Thatsachen, die wir im Folgenden darlegen werden, vielleicht gelingen, das Verständniss dieses Körpers um einen Schritt weiter zu fördern. Es sei voraus bemerkt, dass das zur Untersuchung dienende Material alle die Eigenschaften zeigte, die von dem echten Holztheer-Kreosot bisher angegeben wurden, und die eine Verwechselung mit dem jetzt so häufig im Handel vorkommenden Steinkohlentheeröl (nach Williamson der Hauptsache nach ein

der Carbolsäure homologer Alkohol $C_{18}H_8O_2$) nicht möglich machen*).

Die nächste Aufgabe war uns, die Verbindung mit Kali in grösserer Menge und von völliger Reinheit zu erzeugen.

Man weiss, dass schon Reichenbach von der Bildung einer solchen Verbindung Angaben gemacht hat. Spätere Untersucher konnten sie nicht wieder erzeugen, und sie wurde auch niemals analysirt.

Es existiren *zwei* Verbindungen, die aus dem Kreosot mit Kali darstellbar sind. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Menge von Base, die sie enthalten, während ihre äusseren Eigenschaften so wenig verschieden sind, dass man sie ohne Analyse kaum unterscheiden kann.

Es ist bekannt, dass Kreosot sich in alkalischen Laugen und starkem Ammoniak auflöst. Diese Lösungen verändern sich an der Luft sehr rasch, werden braun, endlich ganz dunkel, dickflüssig und theerig. Unsere Erfahrungen in diesem Punkte sind sehr zahlreich, und dieser Umstand hat die Untersuchung oft nicht wenig erschwert. Wenn man aber nach den folgenden Angaben verfährt, wird die Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen nie misslingen. Die Bedingungen, um die es sich handelt, sind: ein völliger Ersatz der Luft durch eine indifferente Atmosphäre, Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen, möglichst rasche Operation und Trockenheit der Substanzen.

1. *Saures Kalisalz.*

Man bringt das Kreosot in einen Kolben, der eine seitliche Tubulatur hat. Auf den Hals desselben stülpt man eine Kautschukkappe mit zwei Röhren. Durch die eine geht ein kleines gebogenes Glasrohr, an welches ein langer Schlauch befestigt wird, durch den getrocknetes

---

*) Herr Leopold Bielohlawek in Prag, der es mir lieferte, bezieht es durch gefällige Vermittelung des Herrn Dr. Wankel von der Direction der fürstl. Salm'schen Werke in Blansko (Mähren).

Wasserstoffgas aus einem Entwickelungsapparat oder einem Gasometer zuströmt. Durch die andere führt man ein Thermometer ein, welches in die Flüssigkeit taucht, und das zugleich als Rührstab benutzt werden kann. Die Tubulatur versieht man mit einem Korke, durch den ein kurzes Glasrohr geht. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und vor der Operation alle Luft durch Wasserstoff verdrängt. Nunmehr trägt man durch die Tubulatur getrocknete etwa erbsengrosse Kaliumstücke ein, und sorgt durch allmähliches Zusetzen des Kaliums und zeitweiliges Mässigen der Flamme unter dem Bade, dass die Temperatur des Oeles nicht zu hoch steigt und sich durchschnittlich auf etwa 90° C. erhält.

Das Kalium löst sich anfangs ziemlich rasch auf.

Wenn die Wasserstoffentwickelung vom Kalium aus sehr träge wird, und neue hineingeworfene Stücke nicht sogleich schmelzen, ist es gerathen, die Arbeit zu unterbrechen.

Die Flüssigkeit nimmt dabei nach und nach eine etwas dunklere aber keineswegs braune Farbe an, und bleibt klar und durchsichtig. Lässt man bei diesem Punkte sie ganz auskühlen, so wird sie fest und bildet eine schwach gelbliche salbenartige Masse, die nichts Krystallinisches zeigt; so wie sie an die Luft kommt färbt sie sich zuerst röthlich, dann violett, endlich braun und schwarz, zieht Feuchtigkeit an und wird schmierig. Sie löst sich in siedendem Aether völlig, noch leichter in Alkohol, auch in Steinöl. Reiner Aether ist das zweckmässigste Lösungsmittel, sie daraus krystallisirt zu erhalten.

Es ist aber nicht gleichgiltig, wie man das Auflösen und Krystallisiren dieser Masse bewerkstelligt. Ihre Veränderlichkeit ist so gross, dass ohne grossen Abbruch an Ausbeute, Verlust an Aether, und ohne sie theilweise zu zersetzen, sie nicht in gewöhnlicher Weise behandelt werden kann.

Die beste Methode hierzu ist folgende:

Schon vor der Operation im Kolben wird ein weithalsiges, etwas hohes Gefäss, und dazu ein gutschliessender, doppelt durchbohrter Kork hergerichtet. Durch diesen

gehen zwei nicht zu enge Röhrenstücke; das eine etwa 3 Zoll lang und gerade, das andere eben so lang und in einen stumpfen Winkel gebogen. Beide werden mit vulkanisirten Kautschukröhren versehen. Das Gefäss wird kalt gehalten und daneben ein Liebig'scher Kühlapparat so hingestellt, dass sein unteres Ende von einem Gehülfen an das Kautschukende des gebogenen Glasrohres angesteckt werden kann, welches durch den Kork geht. Nun verbindet man, während der Inhalt des Kolbens noch ganz heiss und dünnflüssig ist, das gerade Röhrenstück des Korks mit der Röhre der Tubulatur des Kolbens, nimmt ihn vom Wasserbade, setzt, indem man ihn noch aufrecht hält, den Kork auf das Gefäss und lässt das andere Röhrenende mit dem Kühlapparate verbinden. In das Gefäss wurde zuvor etwa das gleiche Volum des angewandten Kreosots wasserfreier Aether gegeben. Durch das fortwährend zuströmende Wasserstoffgas verdrängt man auch aus diesem zuvor die Luft, und lässt nun durch Neigen des Kolbens die Flüssigkeit durch die Tubulatur in den Aether fliessen.

Die noch übrig gebliebenen Kaliumstücke schwimmen obenauf, und man hat es durch Biegen des Kautschuks oder durch einen zwischen dem Kolben und dem ätherhaltenden Gefässe angebrachten Quetschhahn ganz in seiner Gewalt, die Flüssigkeit von dem Kalium abfliessen zu lassen und dieses zurückzubehalten. — Der Aether geräth durch die heisse hineinlaufende Flüssigkeit sofort ins Sieden, die Dämpfe condensiren sich im Kühlapparate, fliessen zurück und in dem kochenden Lösungsmittel löst sich das Ganze mit Leichtigkeit zu einer dunkel goldgelb gefärbten Flüssigkeit.

Man verstopft nun die Flasche sorgfältig und lässt sie in einem Kältegemische stehen. — Es dauert selten länger als eine halbe Stunde, so ist das ganze zu einem schönen weissen Krystallbrei erstarrt.

Man bringt diesen schnell mit einem Spatel auf Leinwand, presst ihn Anfangs mit der Hand, und setzt ihn dann sogleich einem sehr beträchtlichen Druck zwischen dicken Lagen Fliesspapier in einer Schraubenpresse aus.

So erhält man eine völlig weisse Krystallmasse, die von den letzten Resten Mutterlauge dadurch befreit wird, dass man sie in einem weitmündigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Gefässe mit wenig absolutem Aether übergiesst, aufweichen lässt, mit einem Glasstabe zerrührt, neuerdings auf Leinwand bringt und in der Presse scharf abpresst.

Dann wird sie sofort unter der Luftpumpe über Stücken von Aetzkali getrocknet oder zuvor nochmals aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Es ist zweckmässig, zu diesem Verfahren nicht zu wenig Substanz anzuwenden, denn die Ausbeute wird durch die Löslichkeit der Verbindung unter diesen Umständen beträchtlich verringert. —

Meistens wurden 6 Loth Kreosot auf einmal verarbeitet. Die von der Verbindung abgepressten ätherhaltigen Laugen hebt man auf. — Nach dem Abdestilliren des Aethers und Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man viel kreosothaltiges Oel wieder, das mit demselben Erfolge dieser Behandlung unterworfen werden kann. — Das so gewonnene Salz ist blendend weiss, atlasglänzend und besteht aus dünnen weissen Prismen oder Schuppen.

Aus Weingeist umkrystallisirt erhält man es in längeren weissen Nadeln. Abgepresst und getrocknet erscheint es als feste zerreibliche Masse, ist geruchlos und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. Hat man es nicht umkrystallisirt oder gut mit Aether gewaschen, so wird es an der Luft allmählich bläulichgrau und giebt ein backendes Pulver. Die Farbenveränderung schreitet, wenn das Salz grössere Mengen von Mutterlauge enthält, sehr rasch fort, und die Masse wird endlich ganz braun.

Das Umkrystallisiren aus Alkohol ist, wenn dieser nicht der stärkste ist, mit einigem Substanzverlust verbunden. Die Mutterlaugen färben sich dann und liefern wenig reines Produkt mehr. Das Salz löst sich in heissem Aether vollkommen. Nach dem Trocknen löst es sich in Wasser nicht ohne theilweise Zersetzung und Ausscheidung von Oeltröpfchen. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Auf Säurezusatz scheidet sich alles Oel ab, das es enthält.

Das Salz enthält Wasser, welches beim Erwärmen bis auf 80—90° C. in einem Wasserstoffstrome leicht entweicht.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf reine umkrystallisirte oder gut mit Aether gewaschene, unter der Luftpumpe über Kali getrocknete Substanz von verschiedener Bereitung.

I. 0,3040 Grm. Substanz gaben 0,6440 Grm. Kohlensäure und 0,1784 Grm. Wasser.

II. 0,2520 Grm. Substanz gaben 0,5296 Grm. Kohlensäure und 0,1509 Grm. Wasser.

III. 0,3000 Grm. Substanz gaben 0,6310 Grm. Kohlensäure und 0,1794 Grm. Wasser.

IV. 0,2141 Grm. Substanz gaben 0,4500 Grm. Kohlensäure und 0,1320 Grm. Wasser.

V. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,5291 Grm. Kohlensäure und 0,1508 Grm. Wasser.

VI. 0,2267 Grm. Substanz gaben 0,0600 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 0,2313 Grm. Substanz gaben 0,0603 Grm. schwefelsaures Kali.

VIII. 0,1365 Grm. Substanz gaben 0,0363 Grm. schwefelsaures Kali.

IX. 0,2799 Grm. Substanz gaben 0,0726 Grm. schwefelsaures Kali.

X. 0,2206 Grm. Substanz gaben 0,0576 Grm. schwefelsaures Kali.

XI. 0,3110 Grm. Substanz gaben 0,0810 Grm. schwefelsaures Kali.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,77	57,32	57,36	57,35	57,72
H	6,52	6,65	6,64	6,85	6,70

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
KO	14,31	14,09	14,38	14,03	14,12	14,09

Hieraus lässt sich berechnen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{32}	192	57,80	57,50
H_{21}	21	6,35	6,67
O_9	72	21,70	
KO	47,2	14,15	14,17
	332,2	100,00	

Die richtige Bestimmung der Wassermenge des Salzes ist sehr schwierig, weil die Temperatur, bei der die letzten Antheile desselben ausgetrieben werden, auch schon die ist, bei der es sich theilweise zersetzt.

Desshalb fallen die Bestimmungen leicht zu hoch aus.

Das Trocknen muss durchaus in einem Strome Wasserstoff vorgenommen werden. Das Salz befand sich in einer U-förmigen Röhre, die im Wasserbade auf 70—80° C. erwärmt wurde, wo man alsbald das Wasser dampfförmig entweichen sieht. Bald aber empfindet man auch den Geruch des sich zersetzenden Salzes und die Wasserdämpfe reissen kleine Oeltropfen mit, die durch ihren brennenden Geschmack, wenn man das Röhrenende mit Papier auswischt, wahrgenommen werden können.

Die Formel $C_{32}(H_{19}K)O_8 + 2$ Aq. verlangt 5,42 p. C. Wasser.

Gefunden wurden 6—7 p. C.

Das getrocknete Salz gab ferner bei mehreren Versuchen:

I. 0,3134 Grm. Substanz gaben 0,0870 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,3090 Grm. Substanz gaben 0,0865 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,3780 Grm. Substanz gaben 0,1070 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$C_{32}H_{19}O_7$	267				
KO	47,2	14,96	15,03	15,14	15,31
	314,2				

In Uebereinstimmug mit den folgenden Verbindungen kann man die Formel dieses Kalisalzes schreiben:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9KO_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\} + 2 \text{ Aq.} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_{16}H_9KO_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\}$$

Wasserhaltiges Salz. Wasserfreies Salz.

2. *Neutrales Kalisalz.*

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in dem oben beschriebenen Apparate festes Aetzkali in Kreosot

auflöst, die Lösung in Aether fliessen lässt, und ganz wie vorhin durch Pressen und Umkrystallisiren reinigt.

Man nimmt auf 2 Th. Kreosot 1 Th. Kalihydrat, und erwärmt allmählich bis auf 130° C. Die Wände des Kolbens beschlagen sich mit Wasser, das Kali löst sich auf, und man hat endlich zwei Schichten; von der untern geringeren, die eine Lösung von Aetzkali und den allfallsigen Nebenbestandtheilen des letzteren in Wasser darstellt, kann vorsichtig in den Ather abgegossen werden. Erhitzt man höher, so geräth die Flüssigkeit in ein schwaches Sieden, welches aber bald so stürmisch werden kann, dass die Masse leicht übersteigt, wobei eine Menge Wasserdampf entbunden wird, und von dem Kali noch viel in Lösnng geht. Wenn man durch ein geräumiges Gefäss vor dem Uebersteigen geschützt ist, so kann man diese Reaction bei behutsamster Regulirung des Feuers herbeiführen. Die Ausbeute an Salz wird dadurch vergrössert. Die ätherische Lösung erstarrt meistens schon beim Umschütteln zu einem Krystallbrei und wird später ganz fest. Ohne Aether erkalten gelassen gesteht auch diese Kalilösung bald zu einer seifenartigen Masse. Die Ausbeute ist grösser als bei der vorigen Verbindung.

Dieses zweite Kalisalz bildet sich übrigens auch wenn man bei der Einwirkung von Kalium auf Kreosot die Temperatur steigert und bei 130—140° so lange Kalium einträgt, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Dieser Umstand, dass sich bei längerer Kaliumeinwirkung leicht etwas von dieser zweiten Verbindung bilden kann, muss berücksichtiget werden, wenn man die erstere darstellt, und es rechtfertigen, dass die analytischen Bestimmungen dieser Salze nicht ganz so genau sind, als man sonst wohl verlangen kann.

Auch entsteht dieses Salz, wenn man Kreosot in etwa dem halben Volum Aether löst und die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe, mit einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in Alkohol versetzt. In kurzer Zeit ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln geworden.

Die Ausbeute ist aber geringer und die Darstellung auf die Weise nicht empfehlenswerth, wenn auch das Produkt dabei schnell rein erhalten werden kann.

Im Aeussern haben diese Salze die grösste Aehnlichkeit, und auch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aether und Alkohol sind sich sehr gleich. Während aber das erstere (saure) im getrockneten Zustande von Wasser theilweise zersetzt wird, löst sich dieses (neutrale) völlig als solches. Die Lösung ist auch bei dem reinsten Salze etwas gefärbt.

Die Lösung in absolutem Weingeist krystallisirt schnell nach dem Erkalten. Auch eine sehr concentrirte wässrige Lösung ist krystallisationsfähig. Es schiesst das Salz in weichen verfilzten Nadeln an.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Chlorbaryum, Chlorkalium und schwefelsaure Magnesia geben in sehr concentrirten Lösungen weisse flockige Niederschläge, die in Wasser löslich sind und in verdünnter Lösung daher gar nicht erscheinen. Aehnlich verhält sich essigsaures Zinkoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in sehr verdünnter Lösung eine Trübung, beim Erhitzen scheiden sich grüne Flocken ab. In concentrirter Lösung entsteht vorübergehend eine rothbraune Färbung, dann ein apfelgrüner Niederschlag.

Eisenchlorid trübt in verdünnter Lösung gelblichbraun, in concentrirter entsteht eine rothbraune, bald violett werdende Ausscheidung. Quecksilberchlorid giebt eine gelbrothe Fällung. Bei Ueberschuss des Reagens verbleicht sie und löst sich bis auf einen geringen Rückstand. Bleizuckerlösung giebt einen voluminösen weissen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird fast momentan reducirt.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes hat ergeben:

I. 0,2226 Grm. Substanz gaben 0,3750 Grm. Kohlensäure und 0,1301 Grm. Wasser.

II. 0,2260 Grm. Substanz gaben 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser.

III. 0,2836 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser.

IV. 0,3190 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. schwefelsaures Kali.

V. 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,0998 Grm. schwefelsaures Kali.

VI. 0,2352 Grm. Substanz gaben 0,0956 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 0,3285 Grm. Substanz gaben 0,1350 Grm. schwefelsaures Kali.

VIII. 0,2565 Grm. Substanz gaben 0,1144 Grm. schwefelsaures Kali.

IX. 0,3170 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. schwefelsaures Kali.

X. 0,3203 Grm. Substanz gaben 0,1303 Grm. schwefelsaures Kali.

	I.	II.	III.
C	45,94	45,31	45,82
H	6,49	6,14	6,16

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
KO	21,87	22,26	22,10	22,22	21,60	22,00	22,01

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

	Berechnet.		Mittel der Versuche.
C_{16}	96	45,28	45,69
H_{13}	13	6,13	6,26
O_7	56	26,42	27,06
KO	47,2	22,17	21,99
	212,2	100,00	100,00

Beim Trocknen bei 80—90° im Wasserstoffstrome verloren:

I. 0,6664 Grm. Substanz 0,1120 Wasser = 16,67 p. C.
II. 0,7050 „ „ 0,1356 „ = 17,20 „

Auch bei diesem Salze müssen diese Bestimmungen sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wenn das Wasser ausgetrieben ist, färbt sich das Salz meistens etwas bläulich und es dunsten Spuren von Oel ab. Erwärmt man das Salz im Wasserbade in einer Röhre und leitet Luft darüber, so wird es bald durch die ganze Masse blau und entwickelt den Geruch des Oeles, das es enthält.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{16}H_9O_3KO$	176,2		
4HO	36	16,97	16,98
	212,2		

Das getrocknete Salz hat ergeben:

I. 0,2230 Grm. Substanz gaben 0,4445 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

II. 0,2060 Grm. Substanz gaben 0,1010 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,3950 Grm. Substanz gaben 0,1930 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.		I.	II.	III.
C_{16}	96	54,54	54,36		
H_9	9	5,11	5,53		
O_3	24	13,67			
KO	47,2	26,68		26,51	26,42
	176,2	100,00			

Sonach hat man die Formeln:

$C_{16}H_9KO_4 + 4$ Aq. und $C_{16}H_9KO_4$.

Wasserhaltiges Salz. Wasserfreies Salz.

3. *Natronverbindung.*

Das Kreosot verhält sich gegen Natrium und Natronhydrat fast genau so wie gegen Kalium und Kali, nur ist die Einwirkung des Natriums beinahe noch etwas lebhafter und von einigem Schäumen begleitet.

Es scheint, dass auch hier die Einwirkung je nach der Temperatur, bei der sie stattfindet, zwei Phasen hat. Erwärmt man blos bis auf 100° C., so kommt endlich ein Punkt, wo neue Natriumstücke das Oel nur wenig mehr zersetzen und ziemlich lange in der Flüssigkeit verweilen können, ohne nur zu schmelzen. In diesem Zeitpunkte erkalten gelassen, wird die Masse fest, vom Aussehen der mit Kalium erzeugten. Mit steigender Temperatur aber zeigt sich eine neue Einwirkung auf das Oel und man kann bei 150—160° demselben noch so viel Natrium imprägniren, dass es ganz dickflüssig und wenig Grade darunter schon fest wird; beim völligen Auskühlen wird die Masse ganz hart. Das Resultat ist dasselbe, wenn man mit Natronhydrat arbeitet. Allein diese Verbindungen

haben für die Reindarstellung den Uebelstand, dass sie in allen Lösungsmitteln fast gleich zerfliesslich sind.

Es ist in der That nicht gelungen, weder bei Anwendung von absolutem Alkohol, Aether oder Steinöl, sie in der Weise krystallisirt zu erhalten, wie die Kaliverbindung, ein Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse, der auffallend genug ist.

Versetzt man eine concentrirte ätherische Lösung des Natronsalzes mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali, so erstarrt sehr schnell das Ganze zu einer Krystallmasse der Kaliverbindung, und zwar wurde unter diesen Verhältnissen immer das zweite der angeführten Kalisalze erhalten.

4. *Barytverbindung.*

Krystalle von Aetzbaryt lösen sich in erwärmtem Kreosot auf, und die Lösung zeigt gegen den Einfluss des Sauerstoffs eine eben so grosse Empfindlichkeit, wie die mit Alkalien erzeugten.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 3 Th. Kreosot mit 2 Th. abgetrockneter Barytkrystalle in dem anfangs beschriebenen Apparate behandelt. Es scheidet sich Wasser ab und beschlägt die Wände des Kolbens. Die Löslichkeit der Verbindung ist *unter diesen Verhältnissen* grösser als die der Kaliverbindung. Es wurde weniger Aether als dort angewandt. Die Lösung trübte sich und es schien, dass Wasser die Ursache davon sei. Desshalb wurden einige Stücke geschmolzenes Chlorcalcium hineingebracht und damit stehen gelassen. Sie hatte sich bald geklärt und auf Chlorcalcium hatten sich Krystallrinden des Salzes zu bilden angefangen. Sie konnte nun klar abgegossen werden und setzte, langsamer und spärlicher zwar als bei Anwendung von Kali, schöne, ganz weisse atlasglänzende Schüppchen an den Wänden der Flasche ab, die immer sehr kalt gehalten worden war. Die Krystalle wurden schnell abgepresst, mit kaltem Aether gewaschen, wieder gepresst und unter der Luftpumpe getrocknet. Sie erschienen blendend weiss, waren trocken sehr haltbar und ganz geruchlos.

I. 0,5700 Grm. Substanz gaben 0,8640 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

II. 0,3055 Grm. Substanz gaben 0,1512 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,2987 Grm. Substanz gaben 0,1480 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 1,1290 Grm. verloren im Wasserstoffstrome bei 100° durch 8 Stunden getrocknet 0,130 Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel:

$$C_{16}H_9BaO_4 + 3\ Aq.$$

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{16}	96	41,27	41,34	
H_9	9	3,87	4,32	
O_3	24	10,35		
BaO	76,6	32,93	32,51	32,55
3HO	27	11,58	11,51	
	232,6	100,00		

Das getrocknete Salz gab:

I. 0,234 Grm. Substanz gaben 0,130 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,228 Grm. Substanz gaben 0,1276 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.		I.	II.
$C_{16}H_9O_3$	129			
BaO	76,6	37,25	36,50	36,77
	205,6			

5. *Bleiverbindung.*

Eine Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit Bleizuckerlösung einen voluminösen weissen Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist. Er zersetzt sich beim längeren Auswaschen und es ist sehr schwer ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Unter der Luftpumpe getrocknet stellt er nach dem Zerreiben ein weisses Pulver dar, welches schon unter 100° zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse schmilzt und rissig erstarrt. Dabei nimmt man übrigens etwas den Geruch des Oeles wahr. Es verlor dabei 2,5 p. C. Das unter der Luftpumpe getrocknete Präparat gab in Procenten:

C 32,70; H 3,20; PbO 53,00.

Bei einer andern Bereitung und ein wenig längerem Auswaschen wurden 52,40 p. C. Bleioxyd erhalten.

Diese Procente nähern sich der Formel $2(C_{16}H_9PbO_4) + PbO + 2$ Aq., welche verlangt:

C	31,4
H	3,2
O	7,8
PbO	54,7
HO	2,9
	100,0

6. *Aethylverbindung.*

Das neutrale Kalisalz zersetzt sich mit Jodäthyl beim Sieden in zugeschmolzenen Röhren leicht. Man erhält nach der Trennung vom Jodkalium, dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls, Rectificiren, Schütteln des Rectificates mit Silber, zur Entfernung der letzten Spuren Jod, und nochmaligem Destilliren, ein Oel von schwach aromatischem Geruch, lichtbrechend, mit einem schwachen gelblichen Stich.

0,2468 Grm. Substanz gaben 0,653 Grm. Kohlensäure und 0,1905 Grm. Wasser.

Nach der Formel $C_{16}(H_9C_4H_5)O_4$ verhält sich Rechnung und Versuch wie folgt:

	Rechnung.		Versuch.
C_{20}	120	72,28	72,12
H_{14}	14	8,43	8,57
O_4	32	19,29	19,31
	166	100,00	100,00

7. *Benzoylverbindung.*

Aequivalente Mengen von getrocknetem neutralen Kalisalz und Benzoylchlorür wurden auf einander einwirken gelassen, indem man in kleinen Antheilen das Salz in das Chlorür eintrug. Die etwas gefärbte Flüssigkeit wurde bald breiig; sie wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann destillirt.

Nachdem die letzten Spuren von Wasser entwichen waren, ging in Streifen ein schweres Oel über, in welchem sich bald Nadeln ausschieden. Sie schienen Benzoësäure zu sein und von einer theilweisen Zersetzung der Verbin-

dung herzurühren. Der Geruch ist aromatisch, benzoëähnlich.

Diese und die vorige Verbindung geben in wenig Aether gelöst und mit concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, wieder Ausscheidungen des neutralen Kalisalzes.

8. *Das aus den Salzen abgeschiedene Oel.*

Es wurde in grösserer Menge aus dem neutralen Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt gewaschen und rectificirt. Zuvor wurde es so getrocknet, dass es, während ein Strom von Wasserstoff darüber strich, so lange auf 150—160° in einer Retorte erhalten wurde, als sich noch ein Wasseranflug zeigte, dann in eine andere, trockene, warme Retorte übergefüllt und abgezogen.

Das Trocknen mit Chlorcalcium geht darum nicht wohl an, weil das Oel ziemlich viel von diesem Salze auflöst, eine Eigenschaft, die auch das rohe Kreosot zeigt. Man erhielt dann nach dem Umdestilliren, wobei die ersten möglicher Weise noch Spuren von Wasser enthaltenden Partien ganz entfernt wurden, ein farbloses, wasserklares Oel, welches nochmals mit eingesenktem Thermometer überdestillirt wurde.

Die ersten Erscheinungen des Siedens zeigten sich bei 212° C., dann stieg das Thermometer rasch auf 219°, wobei ein völliges Kochen statthatte, und die Hauptmenge, während das Thermometer stationär blieb, überdestillirte. Was nach 219 überging, wurde getrennt aufgefangen, es war der weit kleinere Theil, nahm später einen Stich ins Gelbliche an, und in der Retorte blieb ein geringer bräunlicher Rückstand.

Die Temperatur hatte sich zuletzt um 4—5 Grade erhöht.

Das reine Oel vom Siedpunkte 219° ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von der Consistenz des Kreosots, einem besonders in der Verdünnung sehr angenehmen, fast vanilleartigen, an Peru-Balsam erinnernden Geruch, der mit dem

des Kreosots nicht entfernt etwas gemein hat, und brennend aromatischem Geschmack.

Es verändert sich beim langen Aufbewahren sehr wenig und nimmt nur, wenn das Gefäss öfters geöffnet wird, einen Stich ins Gelbe an.

Das specifische Gewicht wurde bei 13° C. = 1,0894 gefunden.

Wiederholtes Erhitzen und Umdestilliren in lufthaltigen Gefässen lässt es nicht ganz unzersetzt, wenigstens bleibt in der Regel ein geringer brauner Rückstand in der Retorte, und beim Rectificiren eines bei ganz constantem Siedpunkte übergegangenen Oeles steigt doch gegen das Ende das Thermometer um mehrere Grade.

Es ist nicht löslicher in Wasser als Kreosot, mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und alkalischen Laugen. In einer Kältemischung wurde es nur dickflüssig, nicht fest. Die Silbersolution reducirt es beim Erwärmen spiegelnd. Mit zweifach schwefelsauren Alkalien geschüttelt wird es gelb, ohne sich damit zu verbinden.

Schüttelt man es aber mit starkem wässrigen Ammoniak, so erstarrt es schnell zu einem voluminösen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallbrei. Eben so macht es Ammoniakgas in der kürzesten Zeit krystallinisch erstarren. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig; presst man sie von der ammoniakalischen Flüssigkeit ab, so entlässt sie an der Luft sowohl wie im leeren Raume das Ammoniak und verflüssigt sich nach und nach wieder völlig.

Mit Phenylamin ist das Oel mischbar ohne zu krystallisiren.

Die wässrige Lösung coagulirt eine filtrirte Eiweisslösung, wenn gleich nicht so schnell wie Kreosotwasser.

Mit wässriger Eisenchloridlösung geschüttelt, nimmt das Oel eine rothbraune Farbe an. Löst man es aber in Alkohol und fügt eine alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so erzeugt sich eine prachtvoll grüne Färbung, eine Reaction, die so intensiv und empfindlich ist, dass sie der der salicyligen Säure mit Eisenchlorid an die Seite gesetzt werden kann. Kreosot verhält sich eben so.

Löst man festes Aetzkali durch Erwärmen in dem Oele auf, so erstarrt die Masse beim Erkalten schön strahlig-krystallinisch, während bei Anwendung von Kreosot sie keine krystallinische Structur zeigt. An der Luft bräunt sie sich. Will man die vorstehend beschriebenen Verbindungen so, wie aus Kreosot bereiten, so ist zu berücksichtigen, dass dort ihre Löslichkeitsverhältnisse durch den zweiten Bestandtheil des Kreosots wesentlich modificirt sind. Lässt man z. B. die warme im Wasserstoffstrom bereitete Kalilösung in Aether fliessen, so wird die Masse schnell klumpig, fest, etwa wie wenn man geschmolzenes Wachs in Wasser giesst. Der Aether löst in diesem Falle viel zu wenig, und eine langsame Krystallisation kann nur durch Auflösen in siedendem Alkohol erzielt werden. Allein die Verbindung (das neutrale Kalisalz z. B.) entsteht aus dem reinen Oel sehr schön und mühelos durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung desselben mit einer ausreichenden Menge starker alkoholischer Kalilösung. Die geringe Färbung, die die Masse an der Luft annimmt, kann ihr durch Waschen mit kaltem Aether ganz entzogen werden. Erhitzt man das reine Oel mit Barytwasser oder Barytkrystallen, so verwandelt es sich in eine völlig weisse feste Verbindung, die sich in viel siedendem Alkohol und Wasser löst und sich an der Luft nicht färbt. Eine weingeistige Lösung des Oeles mit Barytwasser versetzt, giebt eine krystallinische Ausscheidung *).

Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das Oel; krystallisirte Substitutionsprodukte zu erhalten gelang nicht. Die Oxydation geht leicht bis zur Bildung von Oxalsäure.

Kocht man in einer Proberöhre einige Tropfen des Oeles mit verdünnter Schwefelsäure ein, so nimmt die Flüssigkeit eine kirsch- oder violettrothe Farbe an.

Die Analysen des Oeles von verschiedener Bereitung (im Sauerstoffstrome ausgeführt) ergaben:

---

*) Es scheint das saure Barytsalz zu sein. 0,306 Substanz gaben 0,0985 schwefelsauren Baryt = 21,15 p. C. Baryt.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{16}H_9BaO_4 \\ C_{16}H_{10}\ O_4 \end{matrix}\right\} + 2$ Aq. verlangt 21,18 p. C. Baryt.

I. 0,2740 Grm. Substanz gaben 0,6970 Grm. Kohlensäure und 0,1784 Grm. Wasser.

II. 0,2950 Grm. Substanz gaben 0,7534 Grm. Kohlensäure und 0,2008 Grm. Wasser.

III. 0,2810 Grm. Substanz gaben 0,7183 Grm. Kohlensäure und 0,1890 Grm. Wasser.

IV. 0,2605 Grm. Substanz gaben 0,6680 Grm. Kohlensäure und 0,1773 Grm. Wasser.

V. 0,2832 Grm. Substanz gaben 0,7251 Grm. Kohlensäure und 0,1945 Grm. Wasser.

VI. 0,2210 Grm. Substanz gaben 0,5672 Grm. Kohlensäure und 0,1516 Grm. Wasser.

VII. 0,2672 Grm. Substanz gaben 0,6816 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen bestätigen die in den Salzen angenommene Formel $C_{16}H_{10}O_4$; man hat in 100 Theilen:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{16}	96	69,56	69,37	69,64	69,71	69,93	69,83	69,99	69,55
H_{10}	10	7,24	7,23	7,54	7,47	7,56	7,63	7,61	—
O_4	32	23,20							
	138	100,00							

Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas.

Temperatur der Luft 13° C.

Barometer 26″ 9‴.

Temperatur des Bades beim Zuschmelzen 263° C.

Gewichtszunahme des Ballons 1,1152 Grm.

Capacität des Ballons 554 C. C.

Rückständige Luft nach dem Eindringen des Quecksilbers 1 C. C.

$C_{16}H_{10}O_4$
(Condensation auf 4 Volumina.)

Berechnet.	Gefunden.
4,79	4,98

Es ist schon erwähnt, dass öfteres Erhitzen und Destilliren das Oel etwas verändert. Selbst im Wasserstoffstrom hinterlassen dann die reinsten wassergleichen Substanzen eine Spur eines bräunlichen Rückstandes, und der Siedepunkt steigt zuletzt. Diese Partien für sich aufgefangen, zeigen dann oft einen erhöhten Kohlen- und Wasserstoffgehalt, sind häufig gelblich gefärbt und geben

Zahlen, die sich der Formel $C_{18}H_{12}O_4$ etwas nähern, so dass man glauben möchte, es mit einer homologen Substanz zu thun zu haben, wenn dem nicht die Siedepunktsdifferenzen und der Umstand wiederspräche, dass diese Oele in Kalisalz übergeführt, keine dieser Formel entsprechenden Verbindungen liefern. Die Menge dieses später übergehenden Oels ist gering. Sammelt man mehr und rectificirt es nochmals, so kommt es bei 217° ins Sieden, und bei 219° destillirt wieder die Hälfte ab, die der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entspricht (Analyse III), so dass man überzeugt sein kann, dass diese Kohlenstoff- und Wasserstofferhöhung der letzten Partien nur Folge einer beginnenden Zersetzung sei.

Man fand in diesem Oel bei verschiedener Bereitung:

C	70,34	70,60	70,65	71,12	71,30
H	7,94	7,54	7,77	7,88	8,21

$C_{18}H_{12}O_4$ verlangt: C 71,05 und H 7,89.

9. *Ammoniakverbindung.*

Es wurde schon bemerkt, dass wenn man das Oel mit Ammoniakflüssigkeit zusammenschüttelt, das Ganze zu einer Krystallmasse wird. Mit Ammoniakgas verhält es sich eben so, und wenn auch die Verbindung an der Luft sich schnell zersetzt, so kann doch wenigstens die Menge des aufgenommenen Ammoniaks annähernd bestimmt werden.

Die in einer U-förmigen Röhre befindliche abgewogene Menge Oel wurde, während ein Strom von trockenem Ammoniak darüber strich, kalt gehalten und nach dem völligen Festwerden sogleich gewogen.

Man erhält eine schöne blättrige Krystallmasse.

I. 2,512 Grm. Oel absorbirten 0,157 Grm. Ammoniak.
II. 2,415 „ „ „ 0,168 „ „

Auf NH_4 berechnet beträgt diess I. = 6,70; II. = 6,96 p. C.

Die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{16}(H_9NH_4)O_4 \\ C_{16} \quad H_{10}O_4 \end{matrix}\right\}$, welche dem sauren Kalisalz entsprechen würde, verlangt 6,14 p. C. NH_4.

Es scheint jedoch bei diesem Versuche leicht ein Ueberschuss an Gas aufgenommen zu werden, denn wenn man die Verbindung durch gelindes Erwärmen schmilzt, so entwickelt sich rasch etwas Ammoniak, nichts destoweniger erstarrt sie, in ein verschliessbares Gefäss übergefüllt, wieder vollkommen, so dass das Aussehen allein auf das Gesättigtsein mit Ammoniak nicht schliessen lässt. Alkohol und Aether lösen die Verbindung sehr leicht; sie konnte aber daraus nicht umkrystallisirt werden.

Versetzt man die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so entsteht eine Krystallbildung, die bald die ganze Flüssigkeit erstarren macht.

Je nach der Menge der hinzugefügten Kalilösung entsteht hierbei entweder das eine oder das andere der beschriebenen Kalisalze. Das Ammoniak entweicht und trägt man nur so viel Kalilösung ein, dass die Flüssigkeit noch klar bleibt, so bilden sich nach einiger Zeit vom Boden aus sehr schöne Krystallbüschel, die dann ein schnelles Fortschreiten der Krystallisation bedingen.

Durch Zusatz von viel Kalilösung kann man aber sofort eine breiige Ausscheidung von Krystallen der zweiten Verbindung erhalten.

Eine krystallisirte Natronverbindung ist auch auf diesem Wege, wo die Kalisalze so leicht entstehen, nicht zu erzielen gewesen.

Die bisher beschriebenen Verbindungen gleichen in ihrer Constitution völlig denen der salicyligen Säure mit Basen. Eine alkoholische Lösung dieses Oeles mit wässrigem Ammoniak versetzt gab aber keinen dem Azosalicylhydrür entsprechenden festen Körper.

10. *Bromverbindung.*

Brom substituirt den Wasserstoff in dem Oele und giebt damit eine krystallisirte Verbindung. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist sehr heftig und es entwickelt sich eine grosse Menge Bromwasserstoff. Man setzt tropfenweise so lange zu, bis die Farbe ein Vorwalten des Broms anzeigt. Es wird eine reichliche Menge Brom ge-

bunden. Am besten operirt man in kleinen Mengen, vertheilt das Oel auf flache Schalen oder Uhrgläser, und erwärmt zuletzt, um die Reste des freien Broms und Bromwasserstoffes zu verjagen.

In kurzer Zeit bilden sich in der dicklichen Masse Krystallansätze, oder sie erstarrt von den Rändern aus.

Man lässt sie ganz fest werden und krystallisirt sie um. Sie ist unlöslich in Wasser, aber so löslich in Alkohol und Aether, dass sie daraus ohne grossen Verlust nicht wieder erhalten werden kann. Ein besseres Lösungsmittel für sie ist starke erwärmte Essigsäure. Daraus schiesst sie beim Stehen in einem offenen Kolben in langen, feinen, asbestartigen, vollkommen weissen Nadeln an.

Sie wurden gut abgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Das rohe Kreosot lieferte dieses Substitutionsprodukt gleichfalls; es erstarrt das Kreosot aber nach dem Bromiren nicht fest, wie das reine Oel, sondern giebt einen schmierigen, krystallinischen Brei, aus dem sich durch Abpressen nicht wohl die feinen Krystalle trennen lassen. Löst man aber das Ganze in wenig Essigsäure auf, so scheiden sich über Nacht eine ziemliche Menge der Krystalle aus, die man dann durch Leinwand von den Mutterlaugen trennen und wiederholt umkrystallisiren kann bis sie farblos erscheinen. Die Krystalle sind weich, backen gedrückt zusammen, schmelzen leicht und erstarren krystallinisch.

I. 0,3116 Grm. Substanz gaben 0,3270 Grm. Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

II. 0,4000 Grm. Substanz gaben 0,4080 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

III. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,3978 Grm. Bromsilber.

IV. 0,2992 Grm. Substanz gaben 0,4165 Grm. Bromsilber.

Diesen gefundenen Mengen entspricht sehr gut die Formel:

$$C_{32}(H_{15}Br_5)O_8,$$

das ist die Formel des Oels zweimal genommen und darin 5 Aequivalente Wasserstoff durch Brom vertreten.

	Berechnet.		Aus reinem Oel. (I. u. III.)	Aus Kreosot. (II. u. IV.)
C_{32}	192	28,61	28,62	27,82
H_{15}	15	2,22	2,42	2,47
Br_5	400	59,61	59,37	59,24
O_8	64	9,56		
	671	100,00		

11. *Chlorverbindung.*

Bringt man in einen mit Chlor gefüllten Kolben etwas von dem reinen Oel, so erwärmt es sich, das Chlor verschwindet, und an seine Stelle tritt Salzsäure. Anfangs nimmt dabei das Oel eine bläulich violette Farbe an; bringt man wieder Chlor hinzu, so wird es gelbbraun und dickflüssig. Da wo das Oel in dünnen Schichten am Kolben haftet, zeigen sich bald Krystalle; die übrige Masse erstarrt nach etwa 24 Stunden.

Aus Essigsäure umkrystallisirt, gleicht sie im Aeussern der Bromverbindung.

Vielleicht sind die kleinen farblosen Nadeln, die man bei der Darstellung des Hexachlorxylons in kleiner Menge erhält, auch diese Verbindung*).

Der Chlorgehalt der Substanz entspricht der Formel $C_{16}(H_7Cl_3)O_4$.

0,2754 Grm. Substanz gaben 0,501 Grm. Chlorsilber = 44,97 p. C. Chlor.

Die Formel verlangt 44,10 p. C.

---

*) v. Gorup-Besanez, dies. Journ. Bd. LX, p. 79. Die gechlorten Xylone von v. Gorup verhalten sich, wenn man die von Gerhardt (Lehrbuch Bd. III, S. 29) dafür vorgeschlagenen Formeln annimmt, zu der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch nicht dargestellten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe.

$\underbrace{C_{12}H_8O_4}_{\text{2säuriger Alkohol der Phenylreihe.}} = 2H + \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon.}}$, davon abgeleitet $\underbrace{C_{12}(H_2Cl_4)O_4}_{\text{4fach gechlortes Hydrochinon.}}$

$C_{16}H_{10}O_4 = 2H + C_{16}H_8O_4$, davon abgeleitet $\underbrace{C_{16}(H_2Cl_6)O_4}_{\text{Formel des Hexachlorxylons.}}$.

II.

Mehrere der Eigenschaften des im vorigen Abschnitte beschriebenen Oeles und seine Zusammensetzung fordern zunächst zu einem Vergleiche auf mit dem als Guajacylhydrür (Guajakol, guajacylige Säure) beschriebenen Produkte der trockenen Destillation des Guajakharzes.

In der That ist das im Kreosot enthaltene, mit Basen verbindbare Oel kein neuer ganz unbekannter Körper; es ist identisch mit dieser guajacyligen Säure, die erhaltenen Verbindungen sind nichts anderes, als guajacyligsaure Salze, das Holztheer-Kreosot muss als eine ähnliche Verbindung angesprochen werden. (Was diesen Ausspruch etwas modificiren könnte, ist weiter unten angeführt.)

Dieser Abschnitt enthält einige Versuche mit den Destillationsprodukten des Guajakharzes, die, um hierfür den Beweis zu liefern, nöthig schienen*).

Den Beschreibungen über die Erscheinungen bei der Destillation des Guajakharzes ist nichts hinzuzufügen. Bei der ersten Rectification des Rohproduktes ging anfangs mit viel Wasser das flüchtige spec. leichte, sogenannte Guajacen (Guajol) fort, später folgte ein Oel von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots, weiterhin wurde das Destillat immer dickflüssiger, die letzten Partien erstarrten endlich krystallinisch; sie enthalten das sogenannte Pyroguajacin. In dieser Periode bildete sich wieder etwas Wasser.

Das Guajacen wurde besonders aufgefangen, und der Rest in 3 Partien abgenommen. Diese, anfangs nur gelblich gefärbt, wurden bald röthlich, und in einigen Tagen fast undurchsichtig dunkelroth.

Die erste Partie ist noch sehr guajacenhaltig, die zweite, der Menge nach grösste, besteht vornehmlich aus Guajakol, die letzte dickflüssige scheint Pyroguajacin gelöst zu enthalten.

---

*) Die Literatur, auf die wir zum Vergleiche zu verweisen haben, ist: **Pelletier** und **Deville**, d. Journ. XXXIII, 316. Ann. d. Chem. LII, 402. — **Sobrero**, Ann. d. Chem. XLVIII, 19. — **Völckel**, dies. Journ. LXII, 99. — **Ebermayer**, dies. Journ. LXII, 291.

Zu den nächsten Versuchen wurde die zweite benutzt.

Dieses rohe Guajakol ist schwierig zu reinigen. Sobrero destillirt wiederholt um, und nimmt das Produkt von 210° für das reinste.

Pelletier und Deville reinigen das Rohprodukt so, wie man das Kreosot reinigt, und auch Völckel unterwirft es dieser Behandlung, die wesentlich in einer Einwirkung von Kalilauge in der Siedhitze besteht, worauf mehrmals rectificirt wird.

Diese wurde auch probeweise mit einigen Unzen rohen Guajakols wiederholt, allein das Produkt hatte nicht ganz die Eigenschaften, wie dasjenige, welches wir nach dem beim Kreosot befolgten Princip dargestellt haben.

Wir bereiteten wieder zuerst das Kalisalz, und schieden aus der möglichst gereinigten Verbindung das Oel ab.

Aber die bei dem Kreosot angewandte Methode, die dort verhältnissmässig leicht ein sehr schönes Präparat erzielen lässt, liefert beim Guajakol viel schwieriger ein solches. Die rohe Kalisalzmasse, die man in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst allerdings unschwer erhält, wird an der Luft so überaus schnell grün und blau, dass damit sehr schlecht zu operiren ist.

Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen, sie in der früher beschriebenen Weise zu reinigen, musste diese Methode hier aufgegeben werden.

Ein anderer Weg dagegen führte besser zum Ziele.

Er besteht darin, dass man sich zuerst die Ammoniakverbindung verschafft und diese durch Kali zersetzt.

Das durch mehrmalige Destillation und nach dem Verfahren von Völckel, vorläufig gereinigte Oel wurde zuerst durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit in die feste Ammoniakverbindung verwandelt.

Sehr schnell erhält man hierbei eine voluminöse, nur sehr wenig gefärbte Krystallmasse; diese wurde schnell zwischen Leinwand und Papier scharf abgepresst; sie erscheint fast weiss.

Unmittelbar darauf wurde sie in wenig warmen Aether gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem weithalsigen,

luftdicht verschliessbaren Gefässe versetzt. In wenig Augenblicken erstarrte das Ganze unter starker Ammoniakentwickelung zu einer festen weissen Krystallmasse, die nun wieder schnell abgepresst, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde.

Man findet manchmal, dass das durch die Operation des Destillirens nur oberflächlich gereinigte Guajakol beim blossen Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit nicht immer gleich erstarrt. Manchmal stellt sich die Krystallisation erst bei längerem Stehen ein, aber sie wird jedesmal schnell erhalten, wenn man das Oel mit Ammoniakgas behandelt. Nach kurzem Durchleiten fängt die Bildung der festen Verbindung an, die rasch zu Ende schreitet. Mit solcher Ammoniakverbindung ist dann ziemlich leicht zu operiren.

Das rohe Guajakol färbt sich an der Luft mit überschüssigen Alkalien sehr rasch grün und braun, mit alkalischen Erden blau.

Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, zerstören diese Farbe sogleich oder hindern ihr Auftreten, wenn sie gleich im Anfange zugesetzt waren.

Dasselbe thut auch Ammoniak unter diesen Umständen, und desshalb bleibt bei solchem Verfahren, wo man eine ganz von Ammoniak umgebene Masse schafft, die Kaliverbindung ganz farblos. Sehr schön wird sie, wenn man mit wässrigem Ammoniak bereitete Verbindung verwandte, wo die verunreinigenden Bestandtheile mit dem Ueberschus der Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen werden.

Es nimmt dann das Kalisalz beim Herausnehmen aus dem Glase nur eine geringe röthliche Färbung an. Diese geht beim nachherigen Auswaschen mit Aether in Lösung und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein blendend weisses Salz erhalten. Es ist schon bei der Beschreibung der Ammoniakverbindung aus dem Kreosotöl erwähnt, dass je nach der Menge des Kalis, das man zur Zersetzung anwandte, das eine oder das andere der beiden Kalisalze erhalten wird. Auch bei dieser Darstellung fand sich das bestätigt.

Bei Zusatz von nur so viel Kalilösung, dass die Flüssigkeit noch klar blieb, krystallisirte das saure Salz.

I. 0,4285 Grm. Substanz gaben 0,1168 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,3386 Grm. Substanz gaben 0,0923 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	I.	II.
$C_{32}H_{19}O_7KO + 2$ Aq. KO	= 14,15	14,74	14,75

Mit einer zur völligen Zersetzung ausreichenden Kalimenge vermischt, erstarrte das Ganze sofort zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes.

I. 0,297 Grm. Substanz gaben 0,1250 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,313 Grm. Substanz gaben 0,1320 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,800 Grm. Substanz gaben 0,3326 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	I.	II.	III.
$C_{16}H_9O_3KO + 4$ Aq. KO	= 22,17	22,76	22,80	22,48

Ein anderes gutes Reinigungsverfahren für das Guajakol besteht darin, dass man das Rohprodukt mit mässig starker Ammoniakflüssigkeit öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Lauge abzieht, das Oel wäscht und dann etwa 4 Mal rectificirt. So vorbereitet wird dasselbe auch bei langem Aufbewahren nur noch schwach röthlich; man löst es hierauf in etwa dem gleichen Volumen Aether, und vermischt es mit einem sehr kleinen Ueberschuss der concentrirten alkoholischen Kalilösung. Die Verbindung (das neutrale Salz), die sich sogleich ausscheidet, anfänglich farblos, wird an der Luft zwar etwas missfarbig, lässt sich aber durch Waschen mit Aether wieder vollkommen weiss herstellen, und endliches Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie von derselben äusseren Reinheit wie die vorigen Salze.

Die Mutterlaugen von allen diesen Operationen enthalten noch viel Oel. Man sammelt, zersetzt und verarbeitet sie in derselben Weise wieder, wie schon beim Kreosot erwähnt ist.

Das nach einer dieser Methoden gewonnene Kalisalz wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Es war ganz farblos, vom reinsten angenehmsten Geruch (alle frühern Beobachter bezeichnen den Geruch ihrer gereinigten Präparate als, wenn auch nicht ganz unangenehm, doch an Kreosot erinnernd; er hat aber bestimmt nichts davon) und zeigte äusserlich so vollständig die gleichen Eigenschaften und das Verhalten, wie das aus Kreosot gewonnene, dass man einen Zweifel über die Identität beider Produkte nicht haben zu können schien.

Allein nichts desto weniger waltet ein Unterschied ob, der hervorgehoben werden muss. Er besteht darin, dass, während das Produkt aus Kreosot bei einer nicht viel geringeren Temperatur als 219° ins volle constante Kochen kommt und bei dieser die Hauptmenge des Oeles überdestillirt, das Produkt aus Guajak oft schon bei 203° ins Sieden geräth und in einiger Menge abdestillirt. Dann wird das Thermometer bei 210—212° einigermaassen stationär und steigt allmählich auf 220—230°.

Dasselbe beobachtete auch Völckel.

„Erst über 200° tritt das eigentliche Kochen ein.“ —

„Es geht nun bei fortwährendem Steigen des Thermometers das Guajakol über und zwar ungefähr ein Drittel bei 203—210°, die Hälfte von 210—220°, der Rest von 220—230°.“ (Dies. Journ. Bd. LXII, p. 99.)

Fängt man diese Portionen getrennt auf, so findet man einen erheblichen Unterschied in der Dichte und Zusammensetzung. Die vom niedern Siedpunkte haben eine grössere Dichte und sind kohlen- und wasserstoffärmer als die vom höhern Siedpunkte, die ein geringeres spec. Gewicht zeigen.

Partie	von	210	(bei 13° C.)	spec.	Gew.	1,1171
„	„	216—218	„	„	„	1,1162
„	„	218	„	„	„	1,1115
„	„	220	„	„	„	1,0894
„	„	220—225	„	„	„	1,0900

Völckel fand bei seinem Guajakol:

Partie von	202—210	spec. Gew.	1,119
„ „	210—220	„ „	1,116
„ „	220—220	„ „	1,091

Im Folgenden sind nun die Analysen der, bei verschiedenen Temperaturen abgenommenen Partien zusammengestellt und die gefundenen Zahlen verglichen mit denen früherer Beobachter.

a) Partie von 205—210°.

I. 0,3689 Grm. Substanz gaben 0,9195 Grm. Kohlensäure und 0,2296 Grm. Wasser.

II. 0,3716 Grm. Substanz gaben 0,9257 Grm. Kohlensäure und 0,2331 Grm. Wasser.

	I.	II.	Formel d. Guajacylhydrürs von Pelletier u. Deville.	
C	67,97	67,93	C_{14}	67,74
H	6,91	6,96	H_8	6,45
O	25,12	25,11	O_4	25,81
	100,00	100,00		100,00

b) Partie von 216—218°.

I. 0,3682 Grm. Substanz gaben 0,9247 Grm. Kohlensäure und 0,2225 Grm. Wasser.

II. 0,2765 Grm. Substanz gaben 0,6970 Grm. Kohlensäure und 0,1784 Grm. Wasser.

	I.	II.	Sobrero Mittel v. 4 Anal. 210.	Völckel 203—210.	Völckel 210—220.	Formel v. Sobrero berechnet.	
C	68,49	68,73	68,81	68,84	68,88	C_{15}	68,70
H	6,71	7,16	6,81	6,66	6,97	H_9	6,87
O	24,83	24,18	24,38	24,50	24,15	O_4	24,43
	100,00	109,00	100,00	100,00	100,00		100,00

c) Partie von 219—220°.

I. 0,2931 Grm. Substanz gaben 0,750 Grm. Kohlensäure und 0,2008 Grm. Wasser.

II. 0,3774 Grm. Substanz gaben 0,966 Grm. Kohlensäure und 0,2530 Grm. Wasser.

	I.	II.	Völckel 220—230.		Berechnet.	
C	69,86	69,80	69,06	69,17	C_{16}	69,56
H	7,61	7,44	7,60	7,59	H_{10}	7,24
O	22,52	22,76	23,34	23,24	O_4	23,20
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Mit dem Guajakol haben ferner Sobrero (Ann. Bd. XLVIII, S. 25) und Deville (l. c.) Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt.

Sobrero.	Deville.	Berechnet. $C_{16}H_{10}O_4$.
4,900	4,49	4,79

Der gelblich gefärbte Rest endlich, der zuletzt (230) abdestillirte, gab Zahlen, wie sie sich bei den letzten Partien des Kreosotproduktes auch herausgestellt hatten. Man erhielt C 70,65, H 7,77.

Jeder der früheren Bearbeiter dieses Gegenstandes hat für sein Produkt eine andere Formel aufgestellt, und so wurden nach einander die Formeln:

$C_{14}H_8O_4$ Deville und Pelletier,
$C_{15}H_8O_4$ Völckel,
$C_{15}H_9O_4$ Sobrero

in Vorschlag gebracht.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass von diesen Formeln nur eine der Zusammensetzung einer reinen Verbindung entspricht, und das ist die von Deville und Pelletier.

Sobrero's und Völckel's Formeln müssten, um zulässig zu sein, (und liesse sich das anders mit den Bestimmungen der Dampfdichte vereinen) wohl verdoppelt werden.

Die von Pelletier und Deville auch zwei Mal genommen, gäbe $C_{28}H_{16}O_8$,
Sobrero's $C_{30}H_{18}O_8$,
die früher für das Produkt aus Kreosot gefundene $C_{32}H_{20}O_8$.

Man sieht, das ist das Fortschreiten einer homologen Reihe.

Und wenn man die Analysen der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen abdestillirt sind, vergleicht, so muss man sich sagen, dass man es hier wahrscheinlich mit Gemischen von zwei unter einander homologen Substanzen zu thun hatte. Die Bildung solcher aus homologen Verbindungen bestehenden Rohprodukte bei trockenen Destillationen ist aber bekanntlich ein sehr häufiger Fall.

Nehmen wir an, er trete bei der trockenen Destillation des Guajaks auch ein, und es bilde sich nur z. B. eine

kleine Menge Furfurol (und man weiss, dass dieses als Produkt trockener Destillationen entstehen kann)*), ein Körper, der nach der gegebenen Formel $C_{16}H_{10}O_4$ mit dem Guajakol homolog wäre:

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_4\,O_4 \text{ Furfurol} \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{array}\right\} \text{Diff. } C_6H_6,$$

so wird eine kleine Menge hinreichen, Siedepunkt, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herabzudrücken, das spec. Gew. dagegen zu erhöhen (das spec. Gew. des Furfurols ist 1,168). Das Furfurol verändert sich sehr rasch an der Luft, wird röthlich, endlich braun und undurchsichtig, eine Erscheinung, die in ihrer Weise die Produkte der Guajakdestillation in hohem Maasse zeigen.

Es wird aber fast unmöglich hintanzuhalten sein, dass gewisse Mengen eines solchen homologen Körpers, der höchst wahrscheinlich ganz entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen wird, nicht auch in Salze, wie die hier benutzten des Kalis und Ammoniaks, mit übergehen, und so wird einzig eine Trennung durch die Verschiedenheit der Siedepunkte übrig bleiben.

Dass diese möglich ist ergiebt sich aus dem Mitgetheilten.

Die Kaliverbindungen, so sehr sie in allen andern Stücken denen aus Kreosot dargestellten gleichen, zeigen doch einen bis zu 0,6 p. C. grösseren Gehalt an Base, wie diess auch nach solcher Annahme der Fall sein müsste.

So geben ferner die Produkte von niedrigem Siedepunkt oder das nach Völckel gereinigte, mit Brom ein, den Erscheinungen der Bildung und den Eigenschaften nach, ohne Analyse geradezu von den früher beschriebenen ununterscheidbares Substitutionsprodukt, welches aber in seiner Zusammensetzung im Sinne dieser Annahme von jenen abweicht.

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,270 Grm. Kohlensäure und 0,0557 Grm. Wasser.

II. 0,303 Grm. Substanz gaben 0,446 Grm. Bromsilber.

III. 0,329 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. Bromsilber.

*) Man erhält es bei der trocknen Destillation des Holzes neben Kreosot, und dieses ist eine Guajakolverbindung.

	I.	II.	III.	$C_{32}(H_{15}Br_5)O_4$.
C	24,54			28,61
H	2,06			2,22
Br	—	62,63	62,98	59,61

Man kann in diesem Betrachte sagen, dass es leichter ist, aus Kreosot die reinen Verbindungen des Oeles $C_{16}H_{10}O_4$ und dieses selbst darzustellen, als aus den Destillationsprodukten des Guajaks, welches ohne Frage ein viel complicirteres Gemisch ist als das Kreosot.

Wie dem auch sein mag, es ist fürs Erste bewiesen, dass die aus dem Kreosot und den rohen Guajakdestillaten darstellbaren Verbindungen mit Basen bei der Zersetzung eigenthümliche Oele liefern, von welchen die Partien, die von 219—220 abdestilliren, identisch sind und der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entsprechen. Ist diese Formel die richtige, so kann der Körper als homolog mit dem Furfurol betrachtet werden, während er mit dem Alkohol der Anissäure isomerisch ist. Die Differenz der Siedpunkte, 219° als den unserer Verbindung angenommen, würde einem solchen Verhältnisse entsprechen. Für das Furfurol $C_{10}H_4O_4$ ist der Siedpunkt von mehreren Beobachtern bestimmt. Fownes fand 161°, Cahours 162°, Stenhouse 168°.

Legt man die Bestimmung von Cahours als die mittlere zu Grunde, so müsste nach Kopp's wichtigem Gesetze, welchem nach sich der Siedepunkt mit dem Eintritte von C_2H_2 um 19° erhöht, der Siedepunkt von $C_{16}H_{10}O_4 = 162 + 3.19 = 219$ betragen.

Auch die übrigen Eigenschaften der Substanz machen es nicht gerade wahrscheinlich, dass diese Homologie eine mehr als äusserliche sei.

Ein Analogon des für das Furfurol charakteristischen Furfurins konnte jedoch nicht erhalten werden. Das Furfuramid lässt sich, wenn auch nicht seiner Constitution, doch seiner leichten Entstehungsweise nach einigermaassen mit der Ammoniakverbindung des Guajakols parallelisiren.

Im Uebrigen sind die Verbindungen des Furfurols und seine Abkömmlinge noch nicht untersucht. Die des Guajakols mit Basen sind so constituirt wie die der salicyligen Säure.

In so weit ist der Name Guajacylhydrür, den zuerst Deville gebrauchte, nicht unpassend.

Fassen wir zum andern noch kurz die Resultate im Allgemeinen zusammen, zu denen man bei der Untersuchung der Destillationsprodukte des Guajakharzes gelangt, so sind sie folgende:

Das Rohprodukt enthält neben dem flüchtigen Guajacen und dem krystallinischen Pyroguajacin wahrscheinlich zwei homologe Oele, davon das eine die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ besitzt, das andere durch $C_{14}H_8O_4$ sich ausdrücken lässt, das ist die Formel Deville's.

Was Völckel und Sobrero untersucht haben, kann nicht wohl etwas anderes sein, als ein Gemenge dieser beiden Körper; nur die von Völckel analysirte Partie, bei 220° abgenommen, ist ein ziemlich reines Produkt gewesen. Die Menge, in der diese beiden homologen Körper gebildet werden, mag unabhängig sein von der Beschaffenheit des Harzes sowohl als auch der Temperatur, bei der man destillirt.

Das hier untersuchte Oel wurde durch Destillation aus einem eisernen Cylinder erhalten, wobei zuletzt die Temperatur eine sehr hohe war. Man fand bei wiederholten Operationen die Mengen der Oele von höherem und niedrigerem Siedpunkte etwas wechselnd, durchschnittlich scheinen sie sich übrigens in ziemlich gleichen Quantitäten zu bilden. Beim blossen wiederholten Rectificiren des durch einmalige Destillation etwas gereinigten Rohproduktes, von dem man schon früher alles spec. leichtere Oel (Guajacen) abgenommen hatte, geht noch bis zum Siedepunkt 200° beinahe, ein Oel über, welches von diesem Guajacen enthält.

Dieses Oel, im Aeussern den spätern Partien ganz ähnlich und bei grosser Uebung einen geringen Nebengeruch (von Guajacen herrührend) verrathend, kann desshalb bei der Analyse wieder höhere Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff liefern, als die folgenden Antheile. Von dieser Verunreinigung mit Guajacen kann man das Oel nur durch Ueberführen in eine feste Verbindung

mit Kali oder Ammoniak und Abscheiden aus dieser ganz befreien*).

Die folgenden Partien entsprechen sehr gut der Formel Deville's, färben sich ganz schwach an der Luft, verbinden sich mit Alkalien und Ammoniak, haben einen fast etwas mildern Geruch, in allen übrigen Eigenschaften aber mit der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ so viel Aehnliches, wie nur etwa Aethyl- und Methyl-, Phenyl- und Kressyl-Alkohol.

Es wurde von diesem Oel auch das neutrale Kalisalz dargestellt:

I. 0,3064 Grm. Substanz gaben 0,132 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,361 Grm. Substanz gaben 0,152 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,742 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,136 Grm. Wasser ab.

IV. 0,809 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,1496 Grm. Wasser ab.

	Berechnet.		I. u. III.	II. u. IV.
$C_{14}H_7O_3$	115	—	—	—
KO	47,2	23,81	23,30	23,37
4HO	36	18,16	18,31	18,49
	198,2			

0,356 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,189 Grm. schwefelsaures Kali.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{14}H_7O_3$	—	—
KO	29,09	28,73

Hierauf folgt ein Destillat, der Menge nach das grösste, was die Zahlen Sobrero's und Völckel's liefert, und worauf sich $C_{15}H_9O_4$ berechnen lässt. Natürlich ist die Abstufung der äussern Eigenschaften und des Verhaltens so gering, dass sie nicht ohne Analyse wahrgenommen werden kann. Schon die Formel dieses Oeles deutet auf ein Gemenge. Es ist:

$$C_{15}H_9O_4 = \frac{C_{16}H_{10}O_4 + C_{14}H_8O_4}{2}$$

*) So fand man z. B in einem Oele, abgenommen zwischen 180 und 200, dickflüssig wie die späteren Partien und mit Ammoniak erstarrend, C 70,76, H 7,48, was sich der Zusammensetzung eines Gemisches von $2(C_{14}H_8O_4) + (C_{10}H_8O_2$, Guajacen) nähert.

Endlich wird der Siedpunkt bei 219° wieder sehr constant und dann erhält man vornehmlich den Körper $C_{16}H_{10}O_4$, der durch Abscheiden aus der Kaliverbindung am reinsten dargestellt werden kann.

In diesem Zustande besitzt er keinen fremden Nebengeruch, wird an der Luft nicht röthlich, sondern höchstens erhält er einen gelblichen Stich und liefert mit Leichtigkeit alle die schon beschriebenen Verbindungen, die sich auch aus Kreosot erhalten lassen.

Man könnte, um Verwechslungen zu vermeiden, dieses Oel Kreosot nennen und das andere als Guajakol unterscheiden.

Beide sind endlich homolog mit dem Furfurol.

Es bleibt uns nach den vorstehenden Erörterungen noch die Frage zu berühren übrig, wie das Kreosot seiner Zusammensetzung nach aufzufassen sei.

Die am häufigsten ausgesprochene Meinung ist, dass das Holztheer-Kreosot Phenylalkohol enthalte.

Dem Einwande, dass wir in dem aus Kreosot abgeschiedenen Produkt eine, möglicherweise phenylhaltige Substanz untersucht haben könnten, glauben wir vor allem dadurch begegnen zu können, dass das reine Oel aus dem Guajakharz, welches sich mit dem aus Kreosot gewonnenen identisch erwies, auf eine Weise dargestellt worden war, welche die Einmischung von Phenylalkohol ganz ausschliesst, indem dieser sich in Ammoniak löst ohne zu krystallisiren, und also hätte abgetrennt werden müssen.

Die Analysen des Kreosots zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern ausgeführt, scheinen zunächst zu beweisen, dass dessen Zusammensetzung sehr wechseln könne. Man hat gefunden:

	Ettling.		v. Gorup-B.*)	Deville.			Völckel.		
C	75,72	74,53	75,21	72,30	71,92	72,54	72,48	72,53	72,35
H	7,80	7,83	7,92	7,60	8,16	7,60	7,04	7,10	7,16
O	16,84	17,60	16,87	20,10	19,92	19,86	20,48	20,37	20,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Mittel aus 8 Analysen.

Unser Material, ohne andere Behandlung als die des Rectificirens im Wasserstoffstrome, aufgefangen zwischen 205 und 210, gab:

0,2235 Grm. Substanz gaben 0,6110 Grm. Kohlensäure und 0,163 Grm. Wasser, in 100 Theilen:

C	74,57
H	8,09
O	17,34
	100,00

Diese Zahlen kommen denen von Ettling und Gorup am nächsten und die Analysen dieser Chemiker sind nicht mit Präparaten angestellt, die nach dem Verfahren von Völckel (einer langwierigen Behandlung mit Kalilauge in der Siedhitze) gereinigt worden waren.

Alle Beobachter stimmen wenigstens in der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften, der Art des Destillirens, des Siedpunktes, gewisser Löslichkeitsverhältnisse und einiger mehr oder minder charakteristischen Reactionen soweit überein, dass, wenn auch das Kreosot je nach Art der Reinigung in den Fabriken etwas abweichende Zahlen bei der Analyse geben kann, es doch im Wesentlichen eine ziemlich constant zusammengesetzte Verbindung zu sein scheint.

Die Erfahrungen, dass die Analysen allein hier nicht immer durchaus maassgebend sind, sind bei anderen Körpern ähnlicher Art überdiess zahlreich genug, um auf diesen Punkt nicht mehr Gewicht legen zu lassen, als er verdient*).

Diese Beweise erscheinen allein nicht zureichend, wenn man dem Kreosot eine bestimmte chemische Individualität absprechen wollte, wäre das Gegentheil nicht

*) Man vergleiche z. B. nur, mit wie abweichenden Resultaten der Phenylalkohol von ausgezeichneten Chemikern schon analysirt wurde:

	Berechnet.	Gerhardt.	Laurent.	Gerhardt.	List und Limpricht.	Stenhouse.
C_{12}	76,59	74,50	77,13	75,77	74,00	76,45
H_6	6,38	6,90	6,64	6,67	6,80	7,77
O_2	17,03	—	—	—	—	—
	100,00					

überdiess aus den Arbeiten v. Gorup's und Völckel's genügend ersichtlich.

Das Buchentheer-Kreosot ist bestimmt nicht unreiner Phenylalkohol, wie Gmelin (Handbuch) und Städeler (Ann. LXXVII, 25) glaubten; es ist auch nicht entfernt zu verwechseln mit dem Steinkohlentheer-Kreosot, das nach Williamson und Fairlie vornehmlich aus dem Kressylalkohol $C_{14}H_8O_2$ besteht, sondern es ist eine Verbindung des Körpers $C_{16}H_{10}O_4$, die wahrscheinlich den Salzen desselben mit unorganischen Basen entspricht.

Mehr als dieser allgemeine Schluss lässt sich aber zunächst nicht aussprechen, denn es war nicht möglich die Verbindung des zweiten Radicals, welches im Kreosot wahrscheinlich vorhanden ist, ganz rein zu isoliren.

Durch Kalihydrat lässt sich der Körper $C_{16}H_{10}O_4$ nicht so vollständig abscheiden, dass man den andern Bestandtheil des Kreosots unvermischt übrig behielte. Das verhindert in diesem Falle die grosse Löslichkeit dieses Salzes in den, diesen zweiten Bestandtheil enthaltenden Mutterlaugen.

Man kann von diesen den Aether abdestilliren, sie mit Schwefelsäure zersetzen, und erhält nach dem Rectificiren ein Oel, im Geruch dem Kreosot nach sehr ähnlich, welches bei wiederholter Behandlung mit Kali neue Mengen Salz liefert, und so noch bei der dritten Operation. Diese aus den Mutterlaugen durch öftere Behandlung solcher Art gewonnenen Oele nehmen oft an der Luft eine grüne Farbe an, die bei wiederholter Rectification wieder verschwindet, und der Geruch ändert sich endlich ziemlich wesentlich. Der Siedpunkt wird niedriger und das Oel dünnflüssiger.

Allein es war eine vergebliche Mühe, ein Produkt von gleichen Eigenschaften zu erhalten, oder ein solches, in dem durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht noch Guajakol nachzuweisen gewesen wäre.

Wenn man das Kreosot mit Kalium behandelt, wie das im Eingange dieser Abhandlung beschrieben wurde, so dunstet in dem Gasstrome eine kleine Menge eines

farblosen Oeles ab, welches von Kreosot in einigen Eigenschaften sich merklich unterscheidet.

Man kann bei der Verarbeitung grösserer Mengen Kreosot leicht mehrere Grammen desselben sammeln. Es ist farblos, dünnflüssiger als Kreosot, und hat einen dem Phenylalkohol ziemlich verwandten Geruch. An der Luft wird es allmählich röthlich, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und für sich rectificirt, zeigt es bei 160° ein schwaches Sieden, das Thermometer erhebt sich rasch, und wird bei 193° stationär. Zwischen 193° und 195° destillirte der grösste Theil über. Er zeigte die Zusammensetzung:

C	75,34	75,46
H	8,78	8,83
O	15,88	15,71
	100,00	100,00

die nahe genug der Formel $C_{12}H_8O_2$ entsprechen würde.

Allein es mangeln alle Garantien der Reinheit dieses Oeles und die kleinen zu Gebote stehenden Mengen erlaubten keine weiteren Versuche. Mit Kalihydrat gab es übrigens keine feste Verbindung mehr wie Kreosot; alkoholische Eisenchloridlösung färbte es noch sehr intensiv grün.

Wir übergehen alle anderen angestellten Versuche, die vorliegende Frage zu lösen, da sie kein Resultat gegeben haben.

Die Destillation des Kreosots mit Kalk, die ein aromatisches Produkt, leichter als Wasser, von sehr unbeständigem Siedpunkte und wechselnden Zusammensetzung zur Folge hat (Völckel, dies. Journ. LXI, 512 und v. Gorup, dies. Journ. LX, 79), wird in diesem Betrachte auch wenig Aufschluss geben können.

Dieses Oel (es hat Aehnlichkeit mit dem Kapnomor Reichenbach's, das Völckel später auch untersucht hat, und nach ihm $C_{20}H_{11}O_2$ ist) wird ein Gemenge sein von den Zersetzungsprodukten des Körpers $C_{16}H_{10}O_4$ und denen des zweiten Bestandtheiles mit dem Kalk. — Wir könnten, wenn es einen Werth hätte, die Analysen dieser Flüssigkeit noch um eine vermehren, die

ziemlich dieselben Zahlen gab, wie sie v. Gorup erhalten hatte.

Der Verlauf der Erscheinungen hingegen entsprach der Beschreibung Völckel's.

So wenig sich daher vorläufig die Zusammensetzung des Kreosots in einer bewiesenen Formel wiedergeben lässt, so geht doch aus den mitgetheilten Versuchen so viel hervor, dass man durch langes Kochen mit Kalilauge das Kreosot wohl zersetzen, aber nicht reinigen kann, wie Völckel empfiehlt, und wovon sich v. Gorup mit dem grössten Verlust an Material überzeugen musste.

Nachdem v. Gorup ein Pfund Kreosot dadurch auf 3—4 Unzen reducirt hatte, giebt er auch an, *dass das Produkt im Geruch an den des Guajakols erinnerte**). Alle Analysen, die mit so behandeltem Kreosot ausgeführt sind, können daher schlechterdings nicht der Ausdruck seiner Zusammensetzung sein.

Da nun aber schon bei der ersten Bereitung des Kreosots in den Fabriken eine Reinigung mit Kali ausgeführt wird, so können die Produkte des Handels möglicherweise etwas abweichende Gehalte der Bestandtheile zeigen. Wohl aber mögen die mit höherem Kohlen- und Wasserstoffgehalt noch am ehesten als eine bis zu einem gewissen Grade reine Verbindung betrachtet werden können.

Hebt man die betreffenden Analysen aus, so hat man:

	v. Gorup-B.**)			Ettling.	$C_{50}H_{30}O_8$.
C	75,72	75,54	75,82	75,72	76,10
H	7,34	7,85	7,98	7,80	7,60
O	16,34	16,61	16,30	16,48	16,30

Die diesen Procenten ziemlich entprechende Formel $C_{50}H_{30}O_8$ könnte man so deuten, dass das Kreosot dem im Eingange beschriebenen sauren Kalisalze entspreche, wo das Kalium durch das Radical $C_{18}H_{11}$ ersetzt ist, so dass man seine Formel schreiben könnte:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}(H_9C_{18}H_{11})O_4 \\ C_{16}H_{10}\phantom{C_{18}H_{11})}O_4 \end{matrix}\right\}$$

*) Dies. Journ. LXVII, 137.

**) Dies. Journ. LX, 79.

Das Radical $C_{18}H_{11}$ wäre ein dem Phenyl homologes, davon schon einige Verbindungen bekannt sind.

Diese ganz ungefähre Vermuthung aber, für deren Richtigkeit wir nicht einstehen möchten, bei Seite gelassen, lässt sich mit mehr Sicherheit von einer allgemeinen Formel des Kreosots aussagen, dass sie wohl nur

$$\left.\begin{matrix} C_{16}(H_9R)O_4 \\ C_{16}\,H_{10}\,\;O_4 \end{matrix}\right\} \text{ oder } C_{16}(H_9R)O_4$$

sein wird, worin R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

III.

Guajacen (*Guajol*).

Die nachstehenden Beobachtungen über diesen Körper sind von Herrn Dr. Hugo v. Gilm gesammelt.

Das rohe Destillat des Guajakharzes liefert beim Umdestilliren zuerst neben viel Wasser ein auf diesem schwimmendes gelbes Oel.

Sobald die Tropfen im Wasser unterzusinken begannen, wurde es abgenommen, vom Wasser getrennt und für sich abgezogen.

Diese Destillation wurde so lange fortgesetzt, als der Siedpunkt 120 nicht überstieg. Was nach dieser Temperatur übergeht, enthält viel Guajakol. Das Produkt ist gelb gefärbt.

Völckel hat sich zuletzt mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Er destillirte es wieder um, wobei es seine gelbe Farbe behielt, und unterwarf es der Analyse. Weiterhin aber bemerkte er:

„Da das Guajol durch Schütteln mit Kalilösung momentan entfärbt wird, so folgt daraus, dass die gelbe Farbe demselben nicht eigenthümlich ist, sondern einem Umänderungsprodukt angehört. Man sollte nun auf den ersten Blick glauben, das Guajol müsste durch Destillation mit nur wenig und stark verdünnter Kalilauge farblos erhalten werden können; allein dem ist nicht so, das Guajol geht wieder gelb gefärbt über.“ (Dies. Journ. LXII, 99.)

Es giebt ein sehr einfaches Mittel, das Guajacen rein

und vollkommen farblos zu erhalten. Man destillirt es über gebrannten Kalk.

Die letzten Spuren Guajakol, die sich durch fractionirte Destillation nicht leicht ganz trennen lassen, bleiben hier beim Kalk zurück.

Nach der ersten Behandlung hat das Oel meistens noch einen gelblichen Stich; man wiederholt sie, und erhält eine wasserklare, ganz farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt $\frac{3}{4}$ des rohen, gelben, angewandten Oeles. Es wurde getrocknet und nochmals rectificirt.

Der Geruch ist sehr stark, bittermandelölartig, süsslich, lange geathmet betäubt er, wie der von Aetherarten, Geschmack brennend aromatisch. Es siedet bei 118° C.

Das Lichtbrechungvermögen ist sehr gross.

Kalilauge (1,25 spec. Gew.) bewirkt in der Kälte keine Veränderung. Die vielen intensiven Farbenerscheinungen, die Völckel mit diesem Reagens beobachtete, müssen von einer Verunreinigung herrühren.

Beim Kochen färbt es sich gelb.

Ammoniak löst es nicht auf. Mit zweifach-schwefligsauren Alkalien geschüttelt, bleibt es flüssig. Das reine Guajacen lässt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, umdestilliren. Es darf, mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung versetzt, sich nicht verändern. Noch Spuren von Guajakol können durch die grüne Färbung erkannt werden. Das nach Völckel's Art gereinigte Guajacen wird immer grün.

Vor Völckel hat Deville das Guajacen untersucht und dafür die Formel $C_{10}H_8O_2$ gegeben, die durch eine Bestimmung der Dampfdichte controlirt war.

Die mit reinem Guajacen angestellten Analysen gaben in der That Zahlen, wie sie dieser Formel entsprechen.

I. 0,2994 Grm. Substanz gaben 0,7839 Grm. Kohlensäure und 0,2611 Grm. Wasser.

II. 0,3433 Grm. Substanz gaben 0,9016 Grm. Kohlensäure und 0,2997 Grm. Wasser.

III. 0,2399 Grm. Substanz gaben 0,6303 Grm. Kohlenäure und 0, 2137 Grm. Wasser.

	Berechnet.		I.	II.	III.
C_{10}	60	71,41	71,40	71,62	75,65
H_8	8	9,52	9,69	9,69	9,89
O_2	16	19,05	—	—	—
	84	100,00			

Völckel fand im Mittel seiner Analysen $C_{69,9}$ und $H_{9,4}$, und berechnet darauf $C_9H_7O_2$.

Chromsäure oxydirt das Oel unter Bildung von Essigsäure.

Mit Salpetersäure geht die Oxydation schnell bis zur Oxalsäurebildung.

Auf gepulvertes Aetzkali gebracht, erhitzt sich das Ganze, wird braun, entwickelt einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch und verharzt. Bei längerem Schmelzen entfärbt sich die Masse wieder.

Eine Mittheilung über das hierbei entstehende Oxydationsprodukt muss, weil das Material zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, auf später verschoben werden; nur so viel kann angeführt werden, dass dasselbe nicht Angelikasäure ist. (Gerhardt spricht die Vermuthung aus, das Guajacen sei der Aldehyd der Angelikasäure).

Das Guajacen scheint in keiner genetischen Beziehung zum Guajakol zu stehen.

Pyroguajacin.

Dieser Körper ist zuletzt von Ebermayer d. Journ. LXII, 291 beobachtet und analysirt worden. — Völckel erwähnt desselben nicht, während ihn Pelletier und Deville auch beschrieben haben. Unter den hier untersuchten Destillationsprodukten des Guajaks fand er sich jedesmal, und zwar trat er in der letzten Partie des Rectificats der rohen Guajaköle auf, welche gleich beim Austritt aus der Retorte breiig erstarren.

Durch Leinwand lassen sich die Krystalle abpressen.

Ihre Menge ist immer gering, aber die letzten dickflüssigen Oelfractionen scheinen davon aufgelöst zu enthalten.

Herr Dr. C. Nachbaur hat es übernommen, damit einige Versuche anzustellen, die vervollständigt werden

sollen, wenn grössere Mengen Materials zur Verfügung stehen werden.

Das Pyroguajacin krystallisirt leicht aus Alkohol in irisirenden Blättchen. Es schmilzt bei etwa 183° C. und erstarrt krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es leicht. In diesem Zustande ist es der Benzoësäure ähnlich und vollkommen farblos. Das blos aus Alkohol umkrystallisirte hat meistens eine röthliche Färbung. Es ist ganz unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe. Kocht man es mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Proberöhre ein, so stellt sich zuletzt eine schön violette Farbe ein. — Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2291 Grm. Substanz gaben 0,644 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

II. 0,2465 Grm. Substanz gaben 0,690 Grm. Kohlensäure.

III. 0,2546 Grm. Substanz gaben 0,716 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

I. und II. sind mit, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirter bei 100° getrockneter, III. mit sublimirter und dann geschmolzener Substanz ausgeführt.

	Nachbaur.			Deville.	Ebermayer.	
	I.	II.	III.			
C	76,66	76,32	76,69	76,93	78,46	78,47
H	7,32	—	7,41	7,46	6,90	7,04

Auf die ersten 4 Analysen passt am besten die empirische Formel $C_{28}H_{22}O_6$, welche verlangt:

C	76,51
H	7,31

W. Knop sprach bei Gelegenheit der Ebermayer'schen Mittheilung die Vermuthung aus, das Pyroguajacin, für das Ebermayer die Formel $C_{14}H_7O_2$ berechnet, könnte bei Verdoppellung dieser Formel die Phenylverbindung von $C_{16}H_9O_3$ sein =

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_3 \\ C_{12}H_5O \end{matrix}\right\}$$

Diese Ansicht gewänne an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, dass mit dem Pyroguajacin zugleich die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ gebildet wird, in der sich auch leicht der Wasserstoff durch organische Radicale ersetzen lässt. Allein sie wird nicht unterstützt durch die Analysen und auch nicht durch Versuche, das Pyroguajacin in seine Bestandtheile zu spalten, oder aus den vermutheten künstlich zusammenzusetzen.

Chlorphenyl und das Kalisalz von $C_{16}H_{10}O_4$ geben bei der Wechselwirkung keine krystallinische, sondern eine ölige, aromatisch riechende Verbindung, und die Behandlung des Pyroguajacins mit concentrirter Aetzkalilösung (wässriger sowohl als alkoholischer) hat nicht das Auftreten von Zersetzungsprodukten der vermeintlichen Art, sondern die Bildung einer Kaliverbindung zur Folge.

Die Versuche hierüber bedürfen noch der Vervollständigung; sie sollen ihrer Zeit des ausführlicheren mitgetheilt werden.

Es mögen nun zum Schluss die Resultate der vorliegenden Untersuchung noch einmal übersichtlich zusammengestellt sein.

1. Aus dem Buchentheer-Kreosot lässt sich ein Körper abscheiden, der der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entspricht. Derselbe ist auch enthalten in dem Oele, welches man als Guajakol beschrieben hat.

2. Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entsteht ausserdem noch ein zweiter Körper, der mit diesem homolog ist. Beide scheinen ferner in eine Reihe zu gehören mit dem Furfurol.

$C_{10}H_4\,O_4$ Furfurol,
$C_{12}H_6\,O_4$?
$C_{14}H_8\,P_4$ Guajakol,
$C_{16}H_{10}O_4$ Kreosotguajakol (Kreosot.)

3. Von den Verbindungen des Kreosots wurden dargestellt und untersucht:

a) $\left\{\begin{matrix} C_{16}(H_9K)O_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\}$ + 2 Aq. das saure Kalisalz.

b) $C_{16}(H_9K)O_4$ + 4 Aq. das neutrale Kalisalz.

c) $C_{16}(H_9Ba)O_4$ + 3 Aq. das Barytsalz.

d) $\left\{\begin{matrix} C_{16}(H_2NH_4)O_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\}$ das Ammoniaksalz.

e) $\left\{\begin{matrix} C_{16}(H_9Pb)O_4 \\ C_{16}(H_9Pb)O_4 \end{matrix}\right\}$ + PbO + 2 Aq. das Bleisalz.

f) $C_{16}(H_9C_4H_5)O_4$ die Aethylverbindung.

g) $C_{16}(H_9C_{14}H_5O_2)O_4$? Benzoylverbindung.

h) $C_{16}(H_7Cl_3)O_4$ das Chlorsubstitutionsprodukt.

i) $C_{32}(H_{15}Br_5)O_8$ das Bromsubstitutionsprodukt.

4. Das Kreosot schliesst sich diesen Verbindungen an, wahrscheinlich ist es $C_{16}(H_9R)O_4$ oder $C_{32}(H_{19}R)O_8$, wo R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

5. Die gechlorten Xylone, die v. Gorup aus dem Kreosot dargestellt hat, können zu dem Oel $C_{16}H_{10}O_2$ in der Beziehung stehen, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch unbekannten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe, unter der Voraussetzung, dass die von Gerhardt entwickelten Formeln für die Xylone die richtigen sind.

6. Die Formeln Sobrero's und Völckel's für Guajaköl entsprechen keinen reinen Verbindungen; die von Deville und Pelletier lässt sich bestätigen.

7. Die untersuchten Verbindungen mit Basen sind so constituirt, wie die der salicyligen Säure.

8. Körper ganz ähnlicher Natur wie die abgehandelten sind jedenfalls noch die Nelkensäure, die zuletzt Brüning untersucht hat, dann wahrscheinlich das Krotonol von Schlippe, und das Cardol Städeler's.

9. Das Guajacen (Guajol) ist nach der empirischen Formel $C_{10}H_8O_2$ zusammengesetzt. Es ist nicht der Aldehyd der Angelikasäure.

10. Das Pyroguajacin ist keine Phenylverbindung, es lässt sich vorläufig durch die Formel $C_{38}H_{22}O_6$ ausdrücken.

II.

Ueber die Sulfophloretinsäure.

Von

Dr. C. Nachbaur.

Die sogenannten gepaarten Schwefelsäuren haben in der neuern Zeit wieder mehrfach das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, und ihre Anzahl ist durch eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten um ein Beträchtliches vermehrt.

Eine besondere Bedeutung musste aber die Untersuchung zweibasischer Säuren in dieser Richtung haben, bei denen möglicherweise das Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure dreibasisch sein konnte, ja eigentlich voraussichtlich sein sollte.

Mendius*) hat indessen vor Kurzem durch die Untersuchung der Verhältnisse der Sulfosalicylsäure bewiesen, dass zweibasische Säuren hierin Ausnahmen unterworfen sein können (indem sie nur zweibasische Sulfosäuren geben), davon der Grund vorläufig noch nicht bestimmt anzugeben ist, und es wünschenswerth gemacht, mehr Beispiele für diese Eigenthümlichkeit zu sammeln.

Man hat jüngst in der Phloretinsäure eine der Salicylsäure homologe Säure kennen gelernt, die hierfür sehr geeignet zu sein schien. Ich habe eine mir von Prof. Hlasiwetz zu Gebote gestellte Partie derselben ganz in gleicher Weise behandelt, wie Mendius mit der Salicylsäure verfuhr, und dabei hauptsächlich die Darstellung neutraler Salze im Auge gehabt, die hier maassgebender sein mussten, als die sauren.

Die Versuche, so lückenhaft sie auch wegen der etwas beschränkten Menge des kostspieligen Materials ausfallen mussten, genügen vielleicht doch zu zeigen, dass auch in diesem Stücke die Phloretinsäure der Salicylsäure am

*) Dies. Journ. LXXII, 223.

nächsten steht, denn es wiederholen sich in der Sulfophloretinsäure ganz die Verhältnisse der Sulfosalicylsäure.

Die zerriebene, wohlgetrocknete Säure wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, und während derselbe kalt gehalten wurde, die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure hineingeleitet. Es traten nun ganz die Erscheinungen ein, die Mendius von der Salicylsäure angiebt, die Säure verwandelte sich allmählich in eine geflossene Masse von teigig zäher Beschaffenheit und gelblicher Farbe. Als die ganze Masse gleichmässig verändert zu sein schien, wurde sie vorsichtig aus dem Kolben gebracht und mit kaltem Wasser behandelt. Der Rest unveränderter Phloretinsäure, der zurückblieb, wurde abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt.

Das *Barytsalz* krystallisirt beim Einengen der Flüssigkeit in ziemlich gut ausgebildeten harten, wie es schien, rhomboëdrischen Krystallen, die unlöslich waren in Alkohol und Aether.

Das Salz entlässt sein Krystallwasser völlig erst bei 160° C.

I. 0,2944 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,0368 Grm Wasser.

II. 0,3136 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,0386 Grm. Wasser.

Dieser Gehalt entspricht 6 Aeq. Wasser.

	Berechnet.		I.	II.
$C_{18}H_8S_2Ba_2O_{12}$	380	—	—	—
6HO	54	12,44	12,50	12,30
	434			

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0,1712 Grm. Substanz gaben 0,1607 Grm. CO_2 und 0,051 Grm. HO.

0,2750 Grm. Substanz gaben 0,1677 Grm. $BaO + SO_3$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	108	25,48	25,60
H_8	8	3,21	3,31
S_2	32	10,26	—
2BaO	152	40,00	39,92
O_{10}	80	21,05	—
	380	100,00	

Man hat daher für das krystallisirte Salz die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_8O_2\\ S_2O_4\\ Ba_2\end{matrix}\right\}O_6 + 6\text{ Aq.}$$

Natronsalz. Es wurde erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron, und bildete nach dem Abdampfen der Flüssigkeit harte, schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether und entlässt sein Wasser vollständig bei 200° C.

0,342 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1682 schwefelsaures Natron.

0,3026 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,4143 Grm. CO_2 und 0,0815 Grm. HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_8O_2\\ S_2O_4\\ Na_2\end{matrix}\right\}O_6.$$

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	180	37,24	37,24
H_8	8	2,76	2,99
S_2	32	11,04	—
2NaO	62	21,38	21,30
O_{10}	80	27,58	—
	290	100,00	

Kalksalz. Durch Sättigen der Lösung der freien Säure mit reinem kohlensauren Kalk erhalten. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit entstand eine krystallinische Masse dieses Salzes, welche nach der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_8O_2\\ S_2O_4\\ Ca_2\end{matrix}\right\}O_6 + 8\text{ Aq.}$$

zusammengesetzt gefunden wurde.

I. 0,299 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 170° C. 0,0613 Grm. Wasser.

II. 0,3767 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 170° C. 0,0787 Grm. Wasser.

	Berechnet.			
$C_{18}H_8S_2Ca_2O_{12}$	284	—	—	—
8HO	72	20,69	20,50	20,91
	356			

III. 0,3118 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,437 Grm. CO_2 und 0,0845 Grm. HO.

IV. 0,2501 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1209 Grm. CaO, SO_3.

V. 0,307 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1452 Grm. CaO,SO_3.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{18}	108	38,02	38,22	
H_8	8	2,81	3,00	
S_2	32	11,29	—	
2CaO	56	19,71	19,90	19,79
O_{10}	80	28,17	—	
	284	100,00		

Magnesiasalz. Dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia, bildete es beim Verdunsten der Lösung an der Luft eine gummiartige Masse, die nach und nach hart und zerreiblich wurde.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_8O_2 \\ S_2O_4 \\ Mg_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 10 \text{ Aq.}$$

entsprechen.

I. 0,5259 Grm. Substanz verloren bis 200° 0,1323 Grm. Wasser.

II. 0,5248 Grm. Substanz verloren bis 200° 0,1295 Grm. Wasser.

III. 0,2441 Grm. Substanz gaben 0,0807 Grm. schwefelsaure Magnesia.

	Berechnet.		I.	II.	III.
$C_{18}H_8S_2O_{10}$	228	—	—	—	—
10HO	90	25,14	25,15	24,68	—
2MgO	40	11,17	—	—	11,02
	358				

IV. 0,3744 Grm. Substanz (getrocknet) gaben 0,557 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. HO.

V. 0,3966 Grm. Substanz (getrocknet) gaben 0,1795 Grm. MgO, SO_3.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	108	40,29	40,56
H_8	8	2,98	3,38
S_2	32	11,96	—
2MgO	40	14,92	15,08
O_{10}	80	29,85	—
	268	100,00	

Die reine *Sulfophloretinsäure* aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, der Ueberschuss der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, die Spuren von Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt, dann im Wasserbade eingedampft, stellte einen schwach gefärbten sehr sauren Syrup dar, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von geringer Neigung zur Krystallisation.

III.

Ueber das Verhalten des Amylalkohols unter jenen Bedingungen, unter welchen der Aethylalkohol Knallsäure liefert.

Von

Dr. H. v. Gilm.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. XXX. Bd.)

Es war bei dem zu beschreibenden Versuch von der Frage ausgegangen, ob man durch denselben zu einer der gewöhnlichen Knallsäure homologen Verbindung gelangen könne.

Die angewandten Mengen Substanz waren: 2 Theile Quecksilber, 12 Theile Salpetersäure, 10 Theile reiner Amylalkohol.

Die Lösung des Quecksilbers wurde in einem grossen Ballon auf dem Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt und dann die ganze Menge des Amylalkohols zugegeben.

Nach einigen Secunden trat eine äusserst heftige Reaction ein, die unter denselben Erscheinungen verlief, wie sie zuletzt v. Liebig in seiner Untersuchung über die Fulminursäure beschrieben hat. Nachdem sie geendigt, war die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte ihres Volums reducirt, und es schied sich beim Ausgiessen und Abkühlen eine reichliche Menge eines weissen, körnig krystallinischen Salzes aus.

Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch mehr davon und endlich fällte Wasser aus den letzten Laugen noch eine beträchtliche Menge eines weissen, flockigen Niederschlages.

Das Salz war ganz unlöslich im Wasser und Alkohol, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, völlig aber in concentrirter, aus der es Wasser wieder fällte.

Von einer kleinen Menge ätherartiger Verbindung wurde es durch Waschen mit Alkohol befreit.

Es hatte einen schwachen Stich ins Gelbe, verzischte beim jähen Erhitzen ohne Rückstand; in einer Glasröhre bildete sich dabei ein staubiger Quecksilberanflug. Diese Zersetzung trat bei etwa 140° C. ein. In Cyankalium-Auflösung war es unter Abscheidung von Quecksilber leicht löslich. Die angegebenen Mengen lieferten etwa 60 p. C. des angewandten Quecksilbers an Verbindung.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

I. 1,0720 Grm. Substanz gaben 0,1829 Grm. Kohlensäure und 0,0311 Grm. Wasser.

II. 1,0292 Grm. Substanz gaben 0,1713 Grm. Kohlensäure und 0,0286 Grm. Wasser.

III. 0,8608 Grm. Substanz gaben 18,4 C. C. Stickstoff bei 26" 8''' und 10° C.

IV. 0,9477 Grm. Substanz gaben 15,6 C. C. Stickstoff bei 26" 9''' und 9° C.

V. 0,5307 Grm. Substanz gaben 0,4047 Grm. Quecksilber.

VI. 0,5045 Grm. Substanz gaben 0,3861 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	4,65	4,53	—	—	—	—
H	0,32	0,30	—	—	—	—
N	—	—	2,41	1,87	—	—
Hg	—	—	—	—	76,25	76,53

Die Eigenschaften dieses Salzes stimmen sehr nahe mit denen des oxalsauren Quecksilberoxyduls überein; das charakteristische Verhalten der oxalsauren Quecksilber-

verbindungen, beim Reiben zu verpuffen, zeigte aber das Salz in einem kaum merklichen Grade und zu dem differirt die gefundene Zusammensetzung zu sehr von der jener Verbindungen, als dass man es damit für identisch erklären könnte.

Die gefundenen Zahlen (den Wasserstoff als nicht zur Verbindung gehörig betrachtet) nähern sich vielmehr einem Doppelsalz von oxalsaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd

$$= \left(\begin{matrix} C_4O_4 \\ (Hg_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4 + \left. \begin{matrix} NO_4 \\ Hg \end{matrix} \right\} O_2 \Big)$$

	Berechnet.		Mittel der Versuche.
C_4	24	3,7	4,5
N	14	2,1	2,1
O_{14}	112	17,3	—
Hg_5	500	76,9	76,4
	650	100,0	

Eine ähnliche Doppelverbindung kennt man von oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd.

Zersetzt man das Salz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man, wenn man die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers und Verjagen des Gases mit Ammoniak sättigt, beim Abdampfen Krystalle von oxalsaurem Ammoniak und in der Mutterlauge ist leicht Salpetersäure nachweisbar.

Abgeänderte Verhältnisse der Materialien, des Concentrationsgrades der Säure, der Mässigung der Reaction durch allmähliches Zubringen des Amylalkohol und dergl. lieferten nur wechselnde Mengen des Salzes, oder es wurden vornehmlich Aetherarten gebildet, niemals aber erhielt man eine Verbindung, die dem Knallquecksilber an die Seite gesetzt werden könnte.

IV.
Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan.

Von

A. Rosing und **L. Schischkoff.**

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 2.) p. 104.)

Die Harnsäure verwandelt sich bekanntlich unter dem Einfluss oxydirender Mittel in Harnstoff und Alloxan:

$$C_{10}H_6N_4H_4 + O_2 + H_2O_2 = C_8O_8N_2H_2 + C_2H_4N_2O_2.$$

Vergleicht man die Zusammensetzung des Alloxans mit der der Harnsäure, so sieht man, dass sich beide durch 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden, welche an die Stelle von $CyNH_2$ getreten sind:

$$C_8O_6N_2H_2 . O_2 = \text{Alloxan},$$
$$C_8O_6N_2H_2 . CyNH_2 = \text{Harnsäure}.$$

Die vorliegende Arbeit hatte zum Zweck, die umgekehrte Reaction auszuführen, oder mit andern Worten, das Alloxan in Harnsäure umzubilden, indem O_2 durch $CyNH_2$ ersetzt würde. Wir untersuchten desshalb die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan und hofften auf diese Weise eine Elimination von Wasser auf Kosten des Sauerstoffs des Alloxans zu erzielen, während der Rückstand des Cyanammoniums die O_2 ersetzte.

$$C_8O_6N_2H_2 . O_2 + CyNH_4 = H_2O_2 + C_8O_6N_2H_2 . CyNH_2.$$

Wir kamen auf die Wahl dieses Reagens durch die Eigenschaften des Alloxans, das leicht 2 Aeq. Sauerstoff abgiebt (Alloxantin, Dialursäure) und sich mit freiem Ammoniak in Mykomelinsäure unter Austreten von 2HO verwandelt:

$$C_8O_8N_2H_2 + 2NH_3 = 2HO + C_8O_4N_4H_4.$$

Der Versuch entsprach aber nicht den Erwartungen, wenigstens nicht in der Weise, wie wir ihn anstellten. Statt der Harnsäure erhielten wir einen Körper von, wie es scheint, sehr complexer Natur, und dessen Zusammensetzung wir nach den bis jetzt beobachteten Reactionen

nicht mit Sicherheit bestimmen konnten. Wir werden weiter unten eine Formel angeben, welche am besten den Resultaten unserer Analysen entspricht, obwohl seine wahre Zusammensetzung nur durch ein ausführliches Studium seiner zahlreichen Reactionen wird gefunden werden können.

Wird eine Lösung von Alloxan in kleinen Portionen zu einer Lösung von Cyanammonium gesetzt, so entsteht fast augenblicklich ein weisser, reichlicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus sehr kleinen verfilzten Krystallen besteht. Der Niederschlag ist unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt sich in kochendem fast vollständig und krystallisirt nur in sehr geringer Menge wieder heraus in Form eines seideglänzenden Pulvers. Kali und Ammoniak lösen diesen Körper leicht, man kann ihn aber aus diesen Lösungen nicht wieder erhalten.

Mit gelöschtem Kalk zusammengerieben entwickelt er eine grosse Menge Ammoniak. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten, entsprechend der Formel:

$$C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}.$$

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	27,68	27,48	27,26	27,00	28,05
H	4,37	4,13	4,01	3,96	4,05
N	30,29	30,08	—	—	30,52
O	—	—	—	—	37,38
					100,00

Kocht man diesen Niederschlag so lange mit Kali bis alles Ammoniak entwichen ist, so entsteht oxalsaures Kali und zwar fanden wir, dass sich von 100 Th. des Niederschlages 17,5 p. C. Kohlenstoff, also $\frac{2}{3}$ des sämmtlichen Kohlenstoffs im Niederschlage in Oxalat umwandeln.

Da das Alloxan unter denselben Umständen keine Oxalsäure giebt, so ist es wahrscheinlich, dass der Niederschlag zur Oxalsäuregruppe gehört, wesshalb wir ihn *Oxalan* nennen wollen.

Betrachtet man das Alloxan als ein von der Kohlensäure und der Mesoxalsäure derivirendes Amid, so kann man das Oxalan als ein analoges Amid ansehen, welches ausser der Kohlensäure- und Mesoxalsäuregruppe noch die Gruppe der Oxalsäure enthält:

$$\text{Alloxan} = N_2\begin{cases}C_6O_6\\C_2O_2\\H_2\end{cases} \quad \text{Oxalan} = N_{14}\begin{cases}(C_6O_6)_2\\(C_4O_2)_3\\(C_2O_4)_3\\H_{26}\end{cases}$$

Nach diesen Thatsachen wagen wir es nicht, die zwischen dem Alloxan und Cyanammonium stattfindende Reaction zu erklären, jedoch scheint es, als wirke das Cyanammonium nur durch sein Ammoniak, da das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff dasselbe wie im Alloxan bleibt. Um zu sehen, ob das Oxalan Ammoniak im salzfähigen Zustande enthält, behandelten wir es mit concentrirter Schwefelsäure, worin es sich vollständig löst; setzt man sehr viel Wasser zu, so entsteht ein seideglänzender Niederschlag, der an den der Harnsäure unter ähnlichen Umständen erinnert.

Dieser Niederschlag löst sich in der Wärme in vielem Wasser und fällt beim Erkalten wieder heraus. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$.

	I.	II.	III.	Berechnet.
C	25,25	25,67	24,81	25,09
H	3,60	3,77	3,66	3,42
N	31,8	31,3	—	31,93
O	—	—	—	39,55
				100,00

Diese Formel zeigt, dass das Oxalan höchstens 2 Aeq. Stickstoff in Form von Ammoniak, den Rest wahrscheinlich als Amid enthält.

Die Mutterlaugen der verdünnten Schwefelsäure, aus welcher der Körper gefällt wurde, geben nach einiger Zeit, grosse farblose Prismen, deren Menge aber immer relativ sehr klein ist. Ihre Analyse führte uns zu der Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$.

		Berechnet.
C	30,9	31,37
H	3,27	3,26
N	17,15	17,11
O	—	48,26
		100,00

Diese Substanz hat also die Zusammensetzung der Dialursäure plus 3 Aeq. Wasser; besitzt aber ganz andere Eigenschaften.

Kocht man den Niederschlag $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$ mit Aetzkali, so findet man, dass 16 Aeq. Kohlenstoff von den vorhandenen 22 Aeq. Oxalsäure bilden. Wir bemerken noch, dass zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt dieses Körpers und des Oxalans eine gewisse Beziehung stattfindet:

$$2 \times 30 = 2 \times 22 + 16.$$
$$2 \times 14 = 2 \times 12 + 4.$$

Wenn man das Oxalan lange Zeit mit viel Wasser kocht, so löst es sich endlich vollkommen; die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen eine saure, krystallinische Masse, die man wieder in warmem Wasser löst und das zuerst Krystallisirende für sich sammelt. Die so erhaltenen Krystalle sind oxalursaures Ammoniak, während die Mutterlaugen neutrales und saures oxalsaures Ammoniak enthalten:

$$\underbrace{C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}}_{\text{Oxalan.}} + 13H_2O_2 = \underbrace{C_6O_8N_2H_4NH_3}_{\text{Oxalurs. Ammon.}} + \underbrace{5C_4O_8H_2N_2H_5}_{\text{Neutrales oxals. Ammon.}}$$
$$+ \underbrace{C_4O_8H_2NH_3.}_{\text{Saures oxals. Ammon.}}$$

Diese Bereitungsweise der Oxalursäure scheint vorzüglicher als die ältere.

V.

Beitrag zur Kenntniss der essigsauren Uranoxyd-Doppelsalze.

Von

P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der allgemeinen Chemie am k. k. polytechnischen Institute.

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXX.)

Die folgende Mittheilung enthält die Untersuchung einiger essigsauren Doppelsalze des Urans, welche in die Reihe der von J. Wertheim*) zuerst dargestellten gehören.

*) Dies. Journ. XXIX, 207.

Sie wurden durch Vermischen der entsprechenden einfachen Salze in ihren äquivalenten Mengen dargestellt, und die erhaltenen Krystalle nachher unter Zusatz von freier Essigsäure einer mehrmaligen Krystallisation unterworfen.

Die Untersuchung geschah theils nach der Methode von H. Rose*), theils nach der Methode, welche Knop**) zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, und die ich umgekehrt für Uranoxyd anwandte.

Die erstere besteht darin, dass man die Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt versetzt und unter häufigem Umrühren bei der gewöhnlichen Temperatur behandelt.

Nach vollständiger Fällung des Uranoxydes, was in 24 Stunden geschieht, wird dasselbe sammt dem noch unzerlegten kohlensauren Baryt abfiltrirt, gewaschen, in Hydrochlor gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure und aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Uran kochend heiss mit Aetzammoniak gefällt, geglüht und das Uranoxyduloxyd gewogen.

Die von dem kohlensauren Baryt nicht gefällten Oxyde wurden aus dem Filtrate des Uranoxydbarytes nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, nachdem die Lösung derselben von dem Baryt mittelst Schwefelsäure befreit war.

Bei der Methode, welche Knop zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, wird zu einer Substanz, die phosphorsäurehaltig ist und früher in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst wurde, Aetzammoniak gefügt, dann mit Essigsäure erhitzt und endlich essigsaures Uranoxyd zugesetzt. Man erhält so einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydammoniak der geglüht $2U_2O_3, PO_5$ ist, und gewogen wird. Ich versetzte bei meinen Bestimmungen das essigsaure Uranoxyddoppelsalz mit Aetzammoniak, löste das gebildete Uranoxydammoniak in freier Essigsäure und fügte gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzu.

*) Rose, analytische Chemie. II, 184.

**) Chem. Centralbl. 1856. Nr. 47, p. 737 u. dies. Journ. LXX, 385.

Die von mir untersuchten Salze sind sämmtlich nach dem Typus $ROC_4H_3O_3, 2U_2O_3C_4H_3O_3, nHO$ zusammengesetzt mit Ausnahme des Cadmiumsalzes das der Formel $CdOC_4H_3O_3, U_2O_3C_4H_3O_3$ entspricht, also dem von J. Wertheim*) beschriebenen Bleisalze analog ist.

Sie behalten die gelbe Farbe des essigsauren Uranoxydes, wenn die andere einfache Verbindung farblos, und verändern sie dann, wenn diese gefärbt ist. Sie sind alle in Wasser leicht löslich. Die Messungen der Krystalle wurden von dem Herrn Prof. Dr. Grailich vorgenommen**).

1. $NiO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 7HO$.

Dieses Salz krystallisirt im orthotypen Systeme, a : b : c = 1 : 0,8977 : 0,9140, besitzt eine smaragdgrüne Farbe, und verliert weder an der Luft noch über Schwefelsäure Wasser.

Bei 100° C. wird es gelblich und giebt das Krystallwasser erst bei 180° C. vollständig ab.

I. 1,7395 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,899 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9159 Grm. Uranoxyd, was 52,66 p. C. entspricht.

II. 1,097 Grm. derselben Substanz gaben 0,5605 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,5711 Grm. Uranoxyd entsprechend 52,05 p. C.

III. 1,345 Grm. Substanz gaben bei 180° C. erhitzt 0,1575 Grm. Wasser ab, d. i. 11,71 p. C., und 0,6927 Grm. Uranoxyduloxyd, dem 0,7057 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,53 p. C. entsprechen.

IV. 2,5495 Grm. des Salzes bei 180° C. erhitzt, gaben 0,293 Grm. Wasser 11,492 p. C. und 1,6665 Grm. $2U_2O_3, PO_5$ die 1,3369 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,0434 p. C. entsprechen.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2U_2O_3$	288	53,175	52,66	52,05	52,53	53,043
NiO	37,6	6,943	—	—	—	—
$3C_4H_3O_3$	153	28,249	—	—	—	—
7HO	63	11,633	—	—	11,71	11,492
	541,6	100				

*) Dies. Journ. XXIX, 227.
**) Eine von der k. Akad. d. Wissensch. gekrönte Preisschrift 1857.

2. $CoO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 7HO$.

Dieses Salz besitzt dieselbe Krystallform wie das Nickelsalz, hat eine grünlich braune Farbe und ist in den übrigen Eigenschaften dem vorhergehenden gleich, nur dass die Färbung dieses Salzes bei 100° C. dunkler und bei 180° C. grauviolett wird.

I. 2,395 Grm. des Salzes gaben 1,239 Grm. Uranoxyduloxyd, das 1,2623 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,701 p. C. entspricht.

II. 1,827 Grm. derselben Substanz bei 180° C. behandelt gaben 0,2136 Grm. Wasser, d. i. 11,706 p. C., und 0,943 Grm. Uranoxyduloxyd, was 0,9607 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,587 p. C. giebt, dann 0,117 Grm. Kobaltoxydul, also 6,404 p. C.

III. 2,692 Grm. gaben 1,806 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,448 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,788.

IV. 1,749 Grm. des Salzes gaben 0,222 Grm. Wasser, d. i. 12,096 p. C.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2U_2O_3$	268	53,185	52,701	52,587	53,788	—
CoO	37,5	6,925	—	6,404	—	—
$3C_4H_3O_3$	153	28,254	—	—	—	—
$7HO$	63	11,636	—	11,706	—	—
	541,5	100				

3. $ZnO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 7HO$

Es besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt wie die vorhergehenden und verhält sich zum Wasser, zu Luft, so wie bei höherer Temperatur wie das Nickel- und Kobaltsalz; die Farbe geht bei 180° C. ins Schmutziggraue über.

I. 2,6805 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 1,788 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,428 Grm. Uranoxyd, was 53,2 p. C. entspricht.

II. 1,7197 Grm. derselben Substanz gaben bei 180° C. 0,1968 Grm. Wasser ab, in Procenten 11,446, dann 0,882 Grm. Uranoxyduloxyd, was 52,24 p. C. giebt, und 0,1074 Grm. Zinkoxyd, d. i. 6,246 p. C.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
$2U_2O_3$	288	52,882	53,2	52,24
ZnO	40,6	7,45	—	6,245
$3C_4H_3O_3$	153	28,094	—	—
7HO	63	11,566	—	11,446
	544,6	100,0		

4. $MgO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 12HO$.

Diese Verbindung krystallisirt im orthotypen Systeme a : b : c = 1 : 0,6042 : 0,3960, und zeigt einen Dichroismus in einem weit stärkeren Grade als das salpetersaure Uranoxyd; es bildet sich bis zu einer Temperatur von + 18° C., verwittert an der Luft mit einer grossen Leichtigkeit, verliert über Schwefelsäure 6 Aequivalente Wasser und verwandelt sich in das von Rammelsberg*) beschriebene Salz; bei 200° C. giebt es vollständig das Krystallwasser ab.

I. 1,727 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1442 Grm. Wasser, bei 200° C. weiter 0,187 Grm., zusammen 0,3312 Grm., d. i. 19,18 p. C., ferner wurden 0,178 Grm. zweibasig phosphorsaure Magnesia erhalten, d. i. 0,0641 Grm. Magnesia, in Procenten also 3,71, dann 0,8565 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,8726 Grm. Uranoxyd, was 50,72 p. C. giebt.

	Berechnet		Gefunden.
$2U_2O_3$	288	50,615	50,72
MgO	20	3,515	3,71
$3C_4H_3O_3$	153	26,889	—
12HO	108	18,981	19,18
	569	100,0	

5. $MnO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 12HO$.

Krystallisirt wie das Magnesiasalz, besitzt eine gelbe Farbe und verwittert ebenfalls mit einer grossen Leichtigkeit; bei 100° C. giebt es das Wasser vollständig ab.

I. 1,855 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1378 Grm. und bei 200° C. weitere 0,199 Grm., zusammen 0,3368 Grm., d. i. 18,15 p. C., ferner 0,888 Grm. Uranoxy-

*) Rammelsberg, krystallographische Chemie. Supplementband. p. 142.

duloxyd, was 0,9055 Grm. Uranoxyd, d. i. 48,79 p. C. entspricht.

II. 2,2397 Grm. desselben Salzes gaben 1,0672 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 1,084 Grm. Uranoxyd, in Procenten 48,41 und 0,1417 Grm. Manganoxyduloxyd, d. i. 0,1318 Grm. Manganoxydul, was 5,881 p. C. giebt.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$2U_2O_3$	288	49,28	48,79	48,41
MnO	35,6	6,08	—	5,881
$3C_4H_3O_3$	153	26,17	—	—
12 HO	108	18,47	18,15	—
	584,6	100		

6. $CaO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 8HO$.

Wertheim erwähnt schon in seiner Abhandlung über das Uran*) dieses sowie des nächstfolgenden Salzes, ohne jedoch dieselben untersucht zu haben.

Das Kalksalz besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt im orthotypen Systeme a : b : c = 1 : 0,9798 : 0,389, ist an der Luft unveränderlich und verliert das Krystallwasser erst bei 200° C. vollständig.

I. 1,5145 Grm. des Salzes gaben bei 200° C. erhitzt 0,191 Grm. Wasser ab, d. i. 12,611 p. C. und 0,205 Grm. schwefelsauren Kalk der 0,0844 Grm. Calciumoxyd, d. i. 5,57 p. C. entspricht.

II. 1,0998 Grm. der Substanz gaben 0,143 Grm. schwefelsauren Kalk, d. i 0,0588 Grm. Calciumoxyd, was 5,346 p. C. giebt, und 0,58 Grm. Uranoxyduloxyd das 0,5909 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,73 p. C. giebt.

III. 2,1816 Grm. derselben Substanz gaben 1,437 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,1527 Grm. Uranoxyd, in Procenten 52,83.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2U_2O_3$	288	53,234	—	53,73	52,83
CaO	28	5,175	5,57	5,346	—
$3C_4H_3O_3$	153	28,281	—	—	—
8HO	72	13,310	12,611	—	—
	541	100,0			

*) Dies. Journ. XXIX, 231.

7. $SrO, 2U_2O_3, 3C_4H_3O_3, 6HO$.

Dieses Salz krystallisirt im pyramidalen Systeme, Charakter der Combination hemipyramidal mit geneigten Flächen a = 3,63°, und besitzt dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

I. 1,704 Grm. des Salzes gaben 0,888 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9047 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,08 und 0,27 Grm. schwefelsauren Strontian, was 0,152 Grm., d. i. 8,89 p. C. Strontiumoxyd giebt.

II. 2,3405 Grm. Substanz gaben 1,5395 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, die 1,235 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,76 p. C., entsprechen.

III. 1,8205 Grm. derselben Substanz gaben bei 200° C. erhitzt 0,1833 Grm. Wasser ab, in Procenten 10,06.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2U_2O_3$	288	52,670	53,08	2,76	—
SrO	51,8	9,470	8,89	—	—
$3C_4H_3O_3$	153	27,986	—	—	—
$6HO$	54	9,874	—	—	10,06
	546,8	100,000			

8. $CdO, U_2O_3, 2C_4H_3O_3, 5HO$.

Die Krystallform ist wie die des Magnesiasalzes, es zeigt auch denselben Dichroismus, an der Luft wird es erst nach einer langen Zeit etwas undurchsichtig, schmilzt bei 180° C. in seinem Krystallwasser und verliert das Wasser bei 180° C. vollständig.

Zur Untersuchung dieses Salzes wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und hierauf das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelcadmium abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt, durch kohlensaures Natron gefällt und als Cadmiumoxyd bestimmt; aus dem Filtrate des Schwefelcadmiumniederschlages der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertrieben, das Uran auf die gewöhnliche Art durch Fällung mit Aetzammoniak erhalten.

I. 1,8875 Grm. des Salzes gaben 0,743 Grm. Uranoxydul, d. i. 6,7569 Grm. Uranoxyd, was in Proc. 40,10 giebt.

II. 2,4491 Grm derselben Substanz gaben 0,3323 Grm. Wasser ab, d. i. 13,56 p. C.; dann 0,9769 Grm. Uranoxyduloxyd die 0,995 Grm. Uranoxyd, d. i. 40,62 p. C. geben und 0,445 Grm. Cadmiumoxyd, d. i. 18,1 p. C.

III. 2,4495 Grm. der Substanz gaben 0,3275 Grm. Wasser, was 13,3 p. C. entspricht.

IV. 2,426 Grm. des Salzes gaben 0,975 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,993 Grm. Uranoxyd, in Procenten 40,9.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
U_2O_3	144	40,563	40,10	40,62	—	40,9
CdO	64	18,029	—	18,1	—	—
$2C_4H_3O_3$	102	28,733	—	—	—	—
5HO	45	12,676	—	13,56	13,3	—
	355	100,000				

VI.

Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums, so wie Bemerkungen über Pelopsäure.

Von

R. Hermann.

1) *Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums.*

Die A-Sulphate der Säuren des Niobiums und der Tantalsäure verhalten sich gegen Natronlauge verschieden. Die Säuren des Niobiums bilden nämlich sehr leicht Natronsalze, während das Sulphat der Tantalsäure grösstentheils zu Tantalsäure-Hydrat umgebildet wird. Man kann daher dieses Verhalten benutzen, um diese Säuren zu scheiden. Mit Hülfe dieser Methode gelang es nachzuweisen, dass der Columbit von Bodenmais eine grosse Menge Tantalsäure, und dass der Tantalit von Kimito niobige Säure enthalte.

Diese Angaben wurden von Oesten bestritten. Derselbe fand zwar auch, dass sich das A-Sulphat der Tantalsäure nach dem Kochen mit Natronlauge nur theilweise in Wasser löste, aber die Quantität der ungelösten Säure war viel geringer als bei meinen Versuchen. Ausserdem löste sich die Säure aus Columbit von Bodenmais bei Oesten's Versuchen vollständig auf, während bei meinen Versuchen viel Tantalsäure ungelöst blieb.

Es hat mich immer gewundert und war mir immer ganz unerklärbar, wie so einfache Versuche Veranlassung zu so widersprechenden Resultaten geben konnten. Gegenwärtig aber habe ich den Grund davon in der Anwendung von Natronlauge von verschiedener Stärke gefunden. Sehr concentrirte Natronlauge giebt die von Oesten angegebenen, schwächere Lauge dagegen die von mir erhaltenen Resultate. Gegenwärtig wende ich zur Scheidung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums folgendes Verfahren an:

Das Gemenge dieser Säuren wird mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht und die Salzmasse mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die hierbei ungelöst bleibenden A-Sulphate werden bei der Temperatur des Zimmers getrocknet. Eine Quantität dieser Säure, welche 20 Gran wasserfreier Säure entspricht, wird mit 240 Gran einer Natronlauge, die 10 p. C. Natronhydrat enthält, aufgekocht, wobei man darauf sehen muss, dass keine Klumpen bleiben. Hierauf setze man zu der Flüssigkeit 7 Unzen Wasser und erhitze wieder bis zum Kochen. Dabei lösen sich die Säuren des Niobiums vollständig; die Tantalsäure dagegen bleibt grösstentheils in Form eines weissen Pulvers, das Tantalsäure-Hydrat ist, welches nach Oesten etwas Natron enthalten soll. Man sammle das Hydrat der Tantalsäure auf einem Filter und wasche es gut mit kochendem Wasser aus. Das Filter muss hierauf verbrannt werden, da sich das Tantalsäure-Hydrat nicht gut davon ablöst. Um die Bestandtheile der Asche des Filters zu entfernen, schmelze man die Tantalsäure mit saurem schwefelsauren Kali, dem man etwas Fluornatrium

zusetzt, wasche das A-Sulphat gut aus und verflüchtige die darin enthaltene Schwefelsäure durch starkes Glühen.

Bei dem Behandeln der A-Sulphate mit Natronlauge und Wasser wird aber, gleichzeitig mit den Säuren des Niobiums stets etwas Tantalsäure gelöst. Um auch diese so viel wie möglich abzuscheiden, fälle man die gelösten Säuren durch Salzsäure und Ammoniak, schmelze den Niederschlag wieder mit saurem schwefelsauren Kali und behandle die A-Sulphate von Neuem mit Natronlauge, in dem angegebenen Verhältnisse. Manchmal gelingt es schon bei dieser zweiten Behandlung die Tantalsäure fast vollständig abzuscheiden, gewöhnlich muss man aber die Behandlung der A-Sulphate mit Natronlauge dreimal, selbst viermal wiederholen, ehe sich die Natronsalze des Niobiums klar lösen. Oft ist es vortheilhaft bei den letzten Behandlungen die Natronlauge, bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen, von einem Gehalt von $\frac{1}{10}$, auf einen Gehalt von $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$ Natronhydrat zu verdünnen. Es geht dann weniger Tantalsäure in Lösung über und die Operationen lassen sich schneller beenden. Feststehende Regeln lassen sich übrigens in dieser Beziehung nicht aufstellen, da sich die tantalähnlichen Säuren, jenachdem man blosse Gemenge, oder chemische Verbindungen vor sich hat, etwas verschieden verhalten und sich daher bald leichter, bald schwieriger scheiden lassen. Man muss daher in dieser Hinsicht eigene Erfahrungen sammeln.

Als Gegenprobe vorstehenden Verfahrens wurde folgender Versuch angestellt. Man mengte 50 Theile durch Natronlauge gereinigte Tantalsäure und 50 Theile halbniobsaure niobige Säure ($\ddot{\bar{N}}b_2\ddot{N}b$), brachte das Gemenge mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Flusse und behandelte die A-Sulphate zuerst mit Natronlauge von $\frac{1}{10}$ und, bei der zweiten und dritten Behandlung, mit Natronlauge von $\frac{1}{20}$ Gehalt an Natronhydrat. Dabei erhielt man:

bei der ersten Behandlung	42,62	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten „	7,16	„ „
„ „ dritten „	0,00	„ „
	49,78	Th. Tantalsäure,

statt 50,00 Theilen.

2) *Ueber das Vorkommen von niobiger Säure im Tantalit von Kimito.*

Tantalsäure, aus Tantalit von Kimito, gab bei einer früheren Untersuchung folgende Resultate.

Bei der Behandlung der A-Sulphate von 100 Theilen Säure mit Natronlauge blieben ungelöst:

bei der ersten Behandlung	75,1	Th.	Tantalsäure
„ „ zweiten „	11,6	„	„
„ „ dritten „	0,0	„	„
	86,7	Th.	Tantalsäure.

Die bei der dritten Behandlung mit Natronlauge vollständig gelösten 13,3 Theile Säure, verhielt sich wie niobige Säure ($\dddot{N}b$). Sie gab nämlich ein krystallisirtes Natronsalz, welches im wasserfreien Zustand 19,65 p. C. Natron enthielt und dessen Lösung mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen braunen und mit Galläpfeltinctur und Salzsäure einen ziegelrothen Niederschlag hervorbrachte. Ausserdem färbt diese Säure, vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, dasselbe dunkelbraun.

Ich habe diese Versuche mit einer anderen Portion von Säure wiederholt, die von Neuem aus einer anderen Probe von Tantalit von Kimito dargestellt worden war. Dabei erhielt man, bei der Behandlung des A-Sulphates von 100 Theilen Säure, folgende Resultate:

bei der ersten Behandlung blieben	75,89	Th.	Tantalsäure
„ „ zweiten „ „	15,41	„	„
„ „ dritten „ „	2,66	„	„
„ „ vierten „ „	0,00	„	„
	93,96	Th.	Tantalsäure.

Diese Probe enthielt mithin 6,04 p. C. niobige Säure. Dieselbe verhielt sich gegen Reagentien ganz so wie bei der vorigen Probe angegeben wurde.

3) *Ueber das Vorkommen von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais.*

Bei einer frühern Untersuchung einer aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Säure, mit einem specifischen Gewicht von 5,71, erhielt man, bei der Behandlung der A-Sulphate von 100 Theilen Säure, folgende Resultate:

bei der ersten Behandlung blieben	26,00	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten „ „	5,17	„ „
„ „ dritten „ „	0,00	„ „
	31,17	Th. Tantalsäure.

Die tantalähnlichen Säuren dieses Columbits bestanden demnach aus:

Tantalsäure	31,17
Säuren des Niobiums	68,83
	100,00

Dass übrigens die auf vorstehende Weise abgeschiedene Säure Tantalsäure war, ergab sich aus folgenden Versuchen. Die Säure hatte ein specifisches Gewicht von 7,14. Sie wurde während des Glühens nicht gelb. Sie gab vor dem Löthrohr, mit Borax und Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen, farblose Gläser. Bei der Umwandlung in Chlorid bildete sich keine Spur von weissem Chloride, sondern nur gelbes Chlorid. Mit Natron gab sie ein in blättrigen Aggregaten krystallisirtes Salz, dessen Lösung mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen schwefelgelben und mit Galläpfeltinctur und Salzsäure einen strohgelben Niederschlag erzeugte.

Auch diese Versuche wurden von Neuem wiederholt und zwar mit einer Säure, die aus einer anderen Portion von Columbit von Bodenmais dargestellt worden war, und die ein specifisches Gewicht von 5,55 hatte.

Bei der Behandlung der A-Sulphate mit Natronlauge blieben von 100 Theilen Säure ungelöst:

bei der ersten Behandlung	17,50	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten „	7,50	„ „
„ „ dritten „	0,00	„ „
	25,00	

Die Säure dieses Columbits bestand demnach aus:

Tantalsäure	25,00
Säuren des Niobiums	75,00
	100,00

Die aus dieser Probe abgeschiedene Tantalsäure verhielt sich ganz so, wie oben angegeben wurde.

4) *Ueber die Zusammensetzung der Pelopsäure.*

Mit dem Namen Pelopsäure bezeichnet H. Rose zwar ganz verschiedene Substanzen, nämlich die Säure, die aus

gelbem Chloride abgeschieden wurde, welches aus Säure aus Columbit von Bodenmais dargestellt worden war und die ein specifisches Gewicht hatte, das zwischen 5,49 und 6,72 schwankte. Ausserdem nennt H. Rose auch noch die Säure Pelopsäure, die aus gelbem Chloride dargestellt worden war, das aus einer Säure bereitet wurde, die aus reinem weissen Niobchloride erhalten worden war. Letztere Säure muss ein viel niedrigeres specifisches Gewicht und überhaupt ganz andere Eigenschaften haben, als erstere; sie kann nämlich nichts anderes sein, als $\overset{\cdots}{\overline{N}}b\ddot{N}b$ oder $\ddot{N}b$, während erstere ein Gemenge von Tantalsäure und $\overset{\cdots}{\overline{N}}b\ddot{N}b$ ist. Um dieses zu beweisen, wurde gelbes Chlorid mit einer aus Columbit von Bodenmais dargestellten Säure, die ein specifisches Gewicht von 5,55 hatte, bereitet. Die aus diesem gelben Chloride durch Wasser und Ammoniak abgeschiedene Säure, hatte ein specifisches Gewicht von 6,41 und ausserdem alle Eigenschaften, die H. Rose von der schweren Pelopsäure angiebt. Diese Säure wurde mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Flusse gebracht und die A-Sulphate anfänglich mit Lauge mit einem Gehalt von $\frac{1}{10}$ Natronhydrat, später mit den schwächeren Laugen behandelt. Dabei blieben von 100 Th. Säure ungelöst:

bei der ersten Behandlung	31,24	Th. Tantalsäure
„ „ zweiten „	20,31	„ „
„ „ dritten „	14,00	„ „
„ „ vierten „	0,00	„ „
	65,55	Th. Tantalsäure.

Die auf diese Weise von der Tantalsäure getrennte Säure des Niobiums hatte ein specifisches Gewicht von 4,28. Sie gab mit Natron ein in sternförmig gruppirten Prismen krystallisirtes Salz, welches im wasserfreien Zustande enthielt:

Säure des Niobiums	78,93
Natron	21,07
	100,00

Das specifische Gewicht und die Zusammensetzung des Natronsalzes stimmen daher mit denen überein, welche der Säure $\overset{\cdots}{\overline{N}}b\ddot{N}b$ eigenthümlich sind. Es ist diess dieselbe Säure, welche Wasser aus $Nb_2Cl_3 + NbCl_2$ abscheidet, und

welche auch im Aeschynite enthalten ist. Jenes Natronsalz ist nämlich:

$$3\dot{Na}\dddot{\overline{Nb}} + \dot{Na}_2\ddot{Nb}_2$$

Dieses Salz enthält:

		Berechnet.
$3\dddot{\overline{Nb}}\ddot{Nb}$	= 7395,9	79,10
$5\dot{Na}$	= 1954,5	20,90
	9350,4	100,00

Das specifische Gewicht der, aus gelbem Chloride und aus Aeschynit abgeschiedenen, niobigen Niobsäure ($\dddot{\overline{Nb}}\ddot{Nb}$) schwankt zwischen 3,95 und 4,30.

Pelopsäure mit einem specifischen Gewicht von 6,41 besteht daher aus:

Tantalsäure	65,55
Niobiger Niobsäure	34,45
	100,00

Bei dieser Gelegenheit muss ich nochmals darauf aufmerksam machen, dass im Allgemeinen das specifische Gewicht der höheren Oxydationsstufen des Niobiums niedriger ist, als das der niobigen Säure. Es betragen nämlich die specifischen Gewichte der Säuren des Niobiums, in dem Zustand, wie sie durch Glühen der A-Sulphate über der Lampe erhalten werden:

Niobige Säure ($\dddot{\overline{Nb}}$)	= 5,0—5,1;
Halbniobsaure niobige Säure ($\ddot{Nb}_2\dddot{\overline{Nb}}$)	= 4,91;
Niobige Niobsäure ($\dddot{\overline{Nb}}\ddot{Nb}$)	= 3,95—4,3.

Aus dieser Thatsache folgt, dass die aus Columbiten abgeschiedenen Säuren, die, in dem angegebenen Zustande, ein höheres specifisches Gewicht als 5,1 haben, stets Tantalsäure enthalten müssen.

In diese Categorie gehören demnach namentlich die von Oesten erwähnten Säuren mit folgendem specifischen Gewicht:

1) Säure aus Columbit von Bodenmais spec. Gew. 5,38
2) „ „ „ „ „ „ „ 5,70
3) „ „ „ „ Middletown „ „ 6,10
4) „ „ „ „ Grönland „ „ 5,85

Dagegen enthalten nach meinen Versuchen folgende Säuren keine Tantalsäure:

1)	Säure aus	Columbit von Middletown	spec.	Gew.	5,10
2)	„ „	Samarskit von Miask	„	„	4,91
3)	„ „	Columbit von Miask	„	„	4,70
4)	„ „	Aeschynit von Miask	„	„	3,95—4,3

VII.
Ueber das Schwefelniob.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad.)

Das Schwefelniob kann aus der Niobsäure und aus dem Niobchlorid auf eine ähnliche Weise erhalten werden, wie das Schwefeltantal aus der Säure und dem Chloride des Tantals. Da aber die Niobsäure sich im Allgemeinen weit leichter reduciren lässt, als die Tantalsäure, so kann das Niob der Niobsäure leichter und bei niedrigeren Temperaturen mit dem Schwefel verbunden werden, als das Tantal.

Behandelt man Niobsäure mit Schwefelkohlenstoffdampf, so erfolgt die Erzeugung des Schwefelniobs schon beim Rothglühen, kann also in Apparaten von schwer schmelzbarem Glase ausgeführt werden. Der Verfasser zog es aber vor, die Niobsäure in einem Schiffchen von Porcellan in einer Porcellanröhre beim Weissglühen dem Schwefelkohlenstoffdampf auszusetzen.

Bei mehreren Versuchen wurde Schwefelkohlenstoff vermittelst eines Stromes von Wasserstoffgas über die Niobsäure geleitet. Dadurch wurden die Versuche um etwas minder genau, weil in der That bei der hohen Temperatur sich eine unwägbare Spur von Kohle aus dem Schwefelkohlenstoff abschied. Es wurde daher weit zweckmässiger der Schwefelkohlenstoff durch einen Strom von Kohlensäuregas über die Niobsäure geführt.

Das auf diese Weise erhaltene Schwefelniob ist ein schwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser zwar einen metallischen Glanz annimmt, aber vollkommen schwarz bleibt und sich dadurch wesentlich von Schwefeltantal unterscheidet. Es leitet die Elektricität.

Das Schwefelniob ist, wie das analoge Schwefeltantal, nicht der Niobsäure analog zusammengesetzt, sondern hat wesentlich die Zusammensetzung Nb_2S_3, jedoch etwas weniger Schwefel.

Wird das Schwefelniob durchs Glühen beim Zutritt der Luft in Niobsäure verwandelt, so erhält man dieselbe Menge derselben, welche man zur Darstellung des Schwefelniobs angewandt hatte. Wir werden später sehen, dass dieses Resultat von Wichtigkeit ist.

Leitet man über Niobchlorid Schwefelwasserstoffgas, so kann unter Bildung von Chlorwasserstoffgas das Schwefelniob bei einer weit niedrigeren Temperatur erzeugt werden. Das Niobchlorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas geschwärzt. Die vollständige Zersetzung erfordert aber ein Erwärmen. Man erhält auf diese Weise ein Schwefelniob, das etwas mehr Schwefel enthält und dessen Zusammensetzung mehr mit Nb_2S_3 übereinstimmt, da bei seiner Bereitung eine weit geringere Hitze angewandt worden ist, als bei der Darstellung des Schwefelniobs vermittelst des Schwefelkohlenstoffs.

Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht von Chlorgas angegriffen, wodurch es sich wesentlich von dem aus dem Chloride dargestellten Schwefeltantal unterscheidet. Beim schwachen Erhitzen verwandelt es sich aber in eine dunkelgelbe wollige Masse, die aus einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel besteht, welche bei stärkerem Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. — Ist das Schwefelniob mit Sorgfalt bereitet worden, so hinterlässt das Schwefelniob bei der Behandlung mit Chlorgas nach dem Erhitzen keinen Rückstand.

Während man die Tantalsäure vermittelst des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur nicht in Schwefeltantal verwandeln kann, gelingt es beim starken Roth-

glühen durch dasselbe aus Niobsäure Schwefelniob zu erhalten. Es ist indessen schwierig, dasselbe von grosser Reinheit darzustellen.

Wird niobsaures Natron beim Rothglühen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so bildet sich, da das Schwefelniob kein Sulfid ist, kein Schwefelsalz desselben. Es erzeugt sich Schwefelniob, und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, das durch Auflösen in Wasser vom ersteren getrennt werden kann. Aber das Schwefelniob ist nicht rein, sondern enthält noch saures niobsaures Natron, das durchs Glühen unlöslich in Wasser geworden ist.

VIII.
Ueber das Niobfluorid.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Das Hydrat der Niobsäure löst sich in wässriger Fluorwasserstoffsäure leicht auf, und diese Lösung giebt mit anderen Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff eine Reihe von krystallisirten Doppelsalzen, von denen nur einige dargestellt wurden.

Niobfluorkalium. — Wird die Lösung der Niobsäure in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali versetzt, so entsteht zuerst ein voluminöser Niederschlag, der, wenn die Lösung sich der Neutralität nähert, verschwindet. Durchs Erkalten der warmen Lösung schied sich das Salz $KF + NbF_2$ aus. Die Lösung desselben röthet stark das Lakmuspapier. In einem Platinlöffelchen schmilzt es leicht bei geringer Hitze, bei stärkerer Hitze wird es unschmelzbar, und ganz blau. Der Rückstand bläut das Lakmuspapier.

Die vom Salze getrennte Lösung gab nach dem Ein-

dampfen ein anderes Salz, das mehr Fluorkalium enthielt und dessen Zusammensetzung durch $4KF + 3NbF_2$ ausgedrückt werden kann. Der Verfasser lässt es unentschieden, ob diese Verbindung eine eigenthümliche sei oder eine Mengung des vorigen Salzes mit Fluorkalium.

Aus der Mutterlauge von diesem Salze wurde durch ferneres Eindampfen eine bedeutende Menge von einem zerfliesslichen, krystallinisch-fasrigen Salze erhalten, das aus reinem wasserhaltigen Fluorkalium bestand.

Wird die Lösung der Niobsäure in Fluorwasserstoffsäure mit Kalihydrat so vermischt, dass sie noch sauer bleibt, und dann bis zur Krystallhaut abgedampft, so erhält man die Verbindung $(KF + NbF_2) + (KF + HF)$.

Niobfluornatrium. — Wurde die Lösung von Niobsäure in Fluorwasserstoffsäure mit so vielem kohlensauren Natron versetzt, dass sie noch schwach aber deutlich sauer reagirte, so entstand ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $(2NaF + NbF_2) + (NaF + HF)$. Wird dieses Salz im Platinlöffelchen erhitzt, so wird es blau, schmilzt aber nicht; bei stärkerer Hitze wird es wieder weiss.

Die von diesem Salze getrennte Flüssigkeit gab durchs Abdampfen ein zweites krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $(NaF + NbF_2) + (NaF + HF)$.

Die Mutterlauge von diesem Salze, längere Zeit in einer Platinschale aufbewahrt, setzte ein blätterig krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $NaF + NbF_2$ ab.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass das Niobfluorid sich in vielen Verhältnissen mit den alkalischen Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff verbinden kann und wahrscheinlich wird dasselbe sich mit andern Fluormetallen auf eine ähnliche Weise in mannigfaltigen, aber doch einfachen Verhältnissen vereinigen können.

Auffallend ist es aber, dass unter den dargestellten Verbindungen keine sich findet, die den neutralen niobsauren Salzen entspricht. Eine solche Verbindung müsste von der Zusammensetzung $RF + 2NbF_2$ sein.

Die Lösungen der Verbindungen des Niobfluorids mit den alkalischen Fluormetallen zeichnen sich dadurch aus,

dass in ihnen Schwefelsäure keine Trübung hervorbringt, und Niobsäure aus ihnen nicht fällt. Um das Niobfluorid in Niobsäure zu verwandeln, muss die Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure abgedampft werden.

IX.

Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verh. d. naturforschenden Gesellsch. in Basel.)

(Nachtrag zu der in diesem Journ. Bd. LXXIV, p. 328 gemachten Mittheilung.)

1. Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoff.

Aus den Thatsachen, welche über diesen Gegenstand a. a. O. mitgetheilt sind, glaubte ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass wie die Elektricität und der Phosphor, so auch das Bittermandelöl das Vermögen besitze, unter Mitwirkung des Lichtes den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren. Nachstehende Angaben lassen meines Bedünkens über die Richtigkeit dieser Folgerung keinen Zweifel übrig.

Oxydation metallischer Elemente.

1. *Arsen.* Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass dieses Metall von dem ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte rasch zu Arsensäure oxydirt wird, während der gewöhnliche Sauerstoff diess nicht thut. Aus diesem Verhalten von $\overset{o}{O}$ zu As erklärt sich die Thatsache, dass Arsenflecken vor einen durch O gehenden elektrischen Büschel gehalten, oder in stark ozonisirte Luft gebracht, schell verschwinden unter Zurücklassung von Arsensäure.

Lässt man auf einen mit Hülfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegten Arsenring einen Tropfen Bittermandelöl fallen, und dreht man die wagrecht gehaltene Röhre um ihre Achse so, dass das Oel den Metallring beständig umfliesst, so wird letzterer rasch verschwinden, falls man diese Operation in beleuchteter atmosphärischer Luft vornimmt. Ist ein solcher Ring sehr dünn aber doch noch stark metallisch glänzend, und setzt man denselben in der vorhin erwähnten Weise der Einwirkung der unmittelbar von der Sonne beleuchteten Luft aus, so wird er schon nach 5—10 Secunden verschwunden sein, und selbst viel dickere Flecken sind unter diesen Umständen in wenigen Minuten vollständig oxydirt. Der auf der Röhre bleibende Rückstand ist ein Gemeng von Arsen- und Benzoësäure, wesshalb er auch feuchtes Lakmuspapier auf das Stärkste röthet.

2. *Antimon.* Nach meinen Erfahrungen oxydirt der ozonisirte Sauerstoff dieses Metall ungleich langsamer als das Arsen, so dass Antimonflecken ihren Metallglanz Tage lang in einer ozonisirten Luft behalten, worin gleich dicke Arsenflecken schon in wenigen Minuten sich oxydiren und daher verschwinden.

Behandelt man um Glasröhren gelegte, selbst noch so dünne Antimonringe ganz so wie vorhin beim Arsen erwähnt worden, so bleiben sie anscheinend gänzlich unverändert, wie lange sie auch der Einwirkung des unter den Einfluss des Bittermandelöles und Sonnenlichtes gestellten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden mögen.

Dieser zwischen den beiden sich sonst so ähnlichen Körpern bestehende grosse Unterschied des Verhaltens lässt sich daher auch benutzen, mittelst Bittermandelöles das Arsen vom Antimon leicht und rasch zu unterscheiden, zu welchem Behufe man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf den zu prüfenden Metallflecken fallen lässt und so verfährt, wie vorhin angegeben worden. Verschwindet der dünne Flecken nach wenigen Secunden (in der Sonne), oder bei grösserer Dicke nach wenigen Minuten, so hat man es mit Arsen zu thun; bleibt er unverändert, so rührt derselbe von Antimon her.

3. *Cadmium.* Obwohl das Cadmium zu den oxydirbarern Metallen zählt, so wird es doch bei gewöhnlicher Temperatur von dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht merklich angegriffen, während der ozonisirte Sauerstoff dasselbe schon in der Kälte oxydirt. Ganz wie $\overset{o}{O}$ wirkt auch der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf das Metall ein, das unter diesen Umständen in Oxyd übergeführt wird, welches mit der gleichzeitig gebildeten Benzoësäure sich verbindet. Um in einfachster Weise von der raschen Oxydation dieses Metalles sich zu überzeugen, lasse man einige Tropfen Bittermandelöl auf ein cylindrisches Cadmiumstäbchen fallen und drehe dasselbe, wagrecht gehalten, in der besonneten Luft einige Minuten lang um seine Achse. Unter diesen Umständen bildet sich schon so viel benzoësaures Cadmiumoxyd auf dem beölten Theile des Stäbchens, dass derselbe mit wässrigem Schwefelwasserstoff übergossen stark gelb sich färbt in Folge gebildeten Schwefelcadmiums.

4. *Blei.* Gemäss meinen frühern Versuchen wird dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur durch ozonisirten Sauerstoff zu Superoxyd oxydirt; während der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte gegen das Blei vollkommen gleichgültig sich verhält. Lässt man auf ein Stückchen Bleiblech von reiner Oberfläche einige Tropfen Bittermandelöl in unmittelbar von der Sonne beleuchteter atmosphärischer Luft auch nur wenige Secunden lang rasch hin und her fliessen, und giesst man hierauf wässrige Schwefelwasserstoffsäure auf die beölten Stellen, so werden diese von dem entstandenen Schwefelblei augenblicklich stark schwarzbraun gefärbt. Natürlich bildet sich unter diesen Umständen ebenfalls ein Benzoat, weil neben dem Blei auch der Benzoylwasserstoff zu Benzoësäure sich oxydirt und kein Bleisuperoxyd entstehen kann, insofern PbO_2 mit Bittermandelöl nach meinen Beobachtungen allmählich in benzoësaures Bleioxyd sich umsetzt.

5. *Kupfer.* Kaum ist nöthig zu bemerken, dass der ozonisirte Sauerstoff das Kupfer schon in der Kälte oxy-

dirt, was bekanntlich der gewöhnliche nicht thut. Anders ist das Verhalten von O bei Anwesenheit des Bittermandelöles und unter Mitwirkung des Lichtes. Lässt man bei lebhaftem Sonnenschein auf einem blanken Kupferblech einige Tropfen des genannten Oeles schnell hin und her laufen, so färbt sich letzteres rasch blaugrün und erstarrt bald zu einer gleichgefärbten krystallinischen Masse, welche ein Gemenge von Kupferoxydbenzoat und Benzoësäure ist. In völliger Dunkelheit zeigt sich diese Reaction kaum, aber schon merklich im zerstreuten — und natürlich am raschesten im unmittelbaren Sonnenlicht.

6. *Silber*. Bekanntlich wird dieses Metall vom gewöhnlichen Sauerstoff weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur auch nur spurenweise oxydirt, während es nach meinen Erfahrungen durch den ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte ziemlich rasch in Superoxyd verwandelt wird. Unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und Sonnenlichtes vermag aber auch der gewöhnliche Sauerstoff das Silber ziemlich rasch zu oxydiren, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Behandelt man ein polirtes Stück chemisch reinen Silberbleches gerade so, wie vorhin beim Kupfer erwähnt worden, so werden die mit Bittermandelöl benetzten Stellen des Metalles schon nach einer halben Minute durch wässrigen Schwefelwasserstoff deutlich gebräunt werden in Folge des bereits gebildeten Silberoxydbenzoates, und bewegt man im Sonnenlichte das Oel einige Minuten lang auf dem Silberbleche hin und her, so wird letzteres beim Uebergiessen mit wässriger Schwefelwasserstoffsäure durch das unter diesen Umständen sich bildende Schwefelsilber sehr stark gebräunt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel in der besonneten Luft zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus Silberbenzoat und Benzoësäure besteht; und weil bekanntlich jenes Salz im Sonnenlichte sich bräunt, so nimmt in demselben die besagte krystallinische Masse auch eine braune Färbung an. Dass unter den erwähnten Umständen kein Silbersuperoxyd sich bildet, hat den gleichen Grund, wesshalb bei Anwendung von Blei

unter denselben Verhältnissen kein Superoxyd entstehen kann.

Oxydation geschwefelter Metalle.

Wie ich schon längst gezeigt, verwandelt der ozonisirte Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate, und am raschesten erleidet das Schwefelblei und Schwefelkupfer diese Oxydation, wie man daraus ersieht, dass durch die genannten Schwefelmetalle gebräunte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft schnell weiss werden, was in gewöhnlichem Sauerstoff nicht geschieht.

Solche gebräunte Streifen verfertigt man sich am besten aus ungeleimtem dünnen Postpapier, welches man in verdünnte Lösungen eines Blei- oder Kupfersalzes taucht, und nachdem es völlig trocken geworden in eine Schwefelwasserstoffgas haltende Glasglocke einführt. So zubereitete Papiere dienen auch dazu, die oxydirende Wirkung, welche der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf die besagten Schwefelmetalle hervorbringt, in bequemster Weise augenfällig zu machen.

Mässig stark gebräuntes, von Schwefelblei oder Schwefelkupfer durchdrungenes Papier mit Bittermandelöl getränkt, bleicht sich schon in starkem zerstreuten Licht an der Luft in wenigen Minuten vollkommen aus und im unmittelbaren Sonnenlichte natürlich noch viel schneller.

Schliesslich erwähne ich noch eines bemerkenswerthen Falles von rascher Oxydation, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöles gerade so bewerkstelligt, wie diess der ozonisirte Sauerstoff thut. Letzterer wird augenblicklich von gelöstem Eisenoxydulsalz aufgenommen, indem die Basis desselben in Oxyd übergeht, wie schon daraus erhellt, dass aus einer solchen Lösung ein schwer lösliches Oxydsalz sich abscheidet. Schüttelt man eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul mit Bittermandelöl und gewöhnlichem Sauerstoff im Sonnenlichte zusammen, so erzeugen sich rasch merkliche Mengen eines solchen Salzes

Aus den voranstehenden Angaben erhellt somit, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche derselbe unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar nicht oder viel langsamer zu bewerkstelligen vermöchte, die aber der ozonisirte Sauerstoff, ohne irgend einer weitern Vermittelung zu bedürfen, rasch zu Stande bringt. Wir dürfen desshalb auch aus den obenerwähnten Thatsachen den Schluss ziehen, dass der gewöhnliche Sauerstoff zuständlich unter dem gedoppelten Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes gerade so wie durch Phosphor oder Elektricität verändert, d. h. ozonisirt wird.

Dass die Zahl der Materien, welche nach Art des Phosphors entweder für sich allein oder unter Beihülfe des Lichtes den unthätigen Sauerstoff in thätigen überführen, täglich wächst und unter denselben so viele organische Substanzen sich befinden, ist ein Umstand, welcher gewiss alle Beachtung verdient, und ich gebe mich gerne der Hoffnung hin, dass die Ermittelung der so augenfälligen Wirksamkeit des Bittermandelöles Einiges dazu beitragen werde, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker auf ein Forschungsgebiet hinzulenken, welches nach meinem Dafürhalten dieselbe in hohem Grade verdient und auf dem früher oder später Thatsachen von der grössten Bedeutung für die theoretishe Chemie und Physiologie werden aufgefunden werden.

2. Ueber die Gleichheit des Einflusses, welchen in gewissen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes ausüben.

In einer frühern Mittheilung habe ich gezeigt, dass der in dem Wasserstoffsuperoxyd, dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers und dem ozonisirten Terpenthinöl enthaltene active Sauerstoff für sich allein manche Oxydationswirkungen nur langsam hervorbringe, diess aber viel rascher bei Anwesenheit der Blutkörperchen thue.

Meinen neuesten Erfahrungen gemäss giebt es noch andere Materien, welche nach Art der Blutkörperchen wirken, und zeichnen sich als solche ganz besonders die Eisenoxydulsalze aus, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Wasserstoffsuperoxyd. Wie schon früher von mir beobachtet worden, scheidet HO_2 nicht sofort Jod aus dem Jodkalium ab und vergeht immer einige Zeit, bis die Zersetzung dieses Salzes bemerklich wird, woher es kommt, dass mein ozonoscopisches Papier oder Jodkaliumstärkekleister durch Wasserstoffsuperoxyd nicht augenblicklich gebläut wird und diese Färbung nur allmählich eintritt.

Wie nun meinen ältern Beobachtungen zufolge die Anwesenheit im Wasser gelöster Blutkörperchen eine rasche Bläuung des mit HO_2 vermischten jodkaliumhaltigen Stärkekleisters verursacht, so auch die Gegenwart einer Eisenoxydulsalzlösung. Vermischt man mit etwa 5 Grm. dünnen jodkaliumhaltigen Kleisters (aus 1 Theil Jodkalium, 5 Theilen Stärke und 200 Theilen Wasser bereitet) einige Tropfen verdünnten Wasserstoffsuperoxydes und setzt man diesem Gemenge einen oder zwei Tropfen einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (aus 1 Theile des Salzes und 400 Theilen Wasser erhalten) zu, so erfolgt beinahe augenblicklich tiefste Bläuung.

Nach meinen Beobachtungen wird die Guajaktinctur durch blosses Wasserstoffsuperoxyd gar nicht gebläut, erfolgt aber diese Färbung bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen, und ganz wie diese wirken auch die gelösten Eisenoxydulsalze. Ein Gemisch von etwa 5 Grm. frisch bereiteter harzarmer Guajaktinctur und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd bläut sich rasch beim Zufügen eines Tropfens der erwähnten verdünnten Eisenvitriollösung, gerade so wie durch einige Tropfen gelöster Blutkörperchen.

Indigolösung wird nach meinen Erfahrungen durch Wasserstoffsuperoxyd für sich allein nur langsam zerstört, ungleich rascher aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen. Färbt man verdünntes Wasserstoffsuperoxyd durch Indigolösung stark blau, so wird dieses Gemisch beim Zu-

fügen kleiner Mengen der verdünnten Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers. Das vom Wasser aufgenommene Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, dessen Darstellung ich in einer frühern Mittheilung beschrieben habe, besitzt zwar unmittelbar nach seiner Bereitung das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, büsst aber dasselbe schon nach 12—24 Stunden ein, obwohl die Flüssigkeit immer noch übertragbaren, d. h. solchen Sauerstoff enthält, welcher unter dem Einflusse der Blutkörperchen bestimmt werden kann, aus dem Jodkalium rasch Jod abzuscheiden; woher es kommt, dass Jodkaliumkleister mit kleinen Mengen des besagten Aetherproductes vermengt, bei Zusatz von Blutkörperchenlösung sich schnell auf das Tiefste bläut. Lässt man in ein Gemeng von etwa 5 Grm. des oben erwähnten verdünnten Jodkaliumkleisters und einigem Aetherprodukt einen oder zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung fallen, so färbt sich das Ganze sofort tiefblau.

Wie durch Blutkörperchenlösung die mit älterm Aetherprodukt vermischte Guajaktinctur gebläut wird, so auch durch die verdünnte Eisenvitriollösung. Einige Grammen der mit Aetherproduct versetzten Harzlösung erfordern zu ihrer Bläuung nur einen, höchstens zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung; denn wird von letzterer mehr zugefügt, so verschwindet die Färbung wieder.

Durch Indigolösung stark gebläutes Aetherproduct wird bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen ungleich rascher entfärbt, als diess ohne sie geschieht; wendet man anstatt der letztern Eisenvitriollösung an, so erfolgt die Zerstörung des Indigoblaues ebenfalls beinahe augenblicklich.

Ozonisirtes Terpentinöl. Bekanntlich verhält sich nach meinen Erfahrungen diese Flüssigkeit gegen jodkaliumhaltigen Stärkekleister, Indigolösung und Guajaktinctur wie das Wasserstoffsuperoxyd und Aetherproduct: für sich allein bläut das ozonisirte Terpentinöl den Jodkaliumkleister nur langsam, entfärbt es die Indigolösung ebenfalls nur

nach und nach und bläut es die Guajaktinctur gar nicht, während die Anwesenheit der Blutkörperchen die rasche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaktinctur, wie auch ziemlich schnell die Zerstörung der Indigolösung verursacht. 5 Grm. des oben erwähnten Jodkaliumkleisters mit zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöles zusammen geschüttelt und dann mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung vermischt, färben sich unverweilt tiefblau; mit ozonisirtem Terpentinöl vermengte Indigotinctur entbläut sich augenblicklich beim Zufügen kleiner Mengen der gleichen Eisensalzlösung und werden 5 Grm. harzarmer Guajaktinctur, die nur einen Tropfen ozonisirtes Terpentinöl enthalten, durch einen Tropfen Eisenvitriollösung tief gebläut.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das schwefelsaure Eisenoxydul ganz so wie die Blutkörperchen wirkt, d. h. beide Materien den in dem Wasserstoffsuperoxyd, dem Aetherproduct und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoff zur raschen chemischen Thätigkeit bestimmen, oder, was dasselbe ist, ihm die gleiche Wirksamkeit ertheilen, welche dem freien ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie chemisch verschieden nun aber auch die Eisenoxydulsalze von den Blutkörperchen sind, so findet doch zwischen Beiden wenigstens eine Gleichheit statt: die Einen wie die Andern enthalten Eisen, und eben diese Gemeinschaftlichkeit eines ihrer Bestandtheile scheint mir der Vermuthung Raum zu geben, dass die Blutkörperchen ihre so merkwürdige chemische Wirksamkeit dem in ihnen enthaltenen Eisen gerade so verdanken, wie ohne allen Zweifel die gleiche von den Eisenoxydulsalzen gezeigte Reactionsweise durch ihren Eisengehalt bedingt wird. In welchem Zustande das Eisen in den Blutkörperchen sich befindet, wissen wir dermalen noch nicht: einige Chemiker lassen dasselbe als Metall, Andere als Oxydul oder Oxyd darin vorhanden sein, über welche Verschiedenheit der Ansichten man sich um so weniger wundern darf, als noch nicht einmal bekannt ist, in welchem Zustande das Eisen in den sogenannten Eisenoxydulsalzen existirt. Der Eisen-

vitriol z. B. wird von den Einen als $F + SO_4$, von Andern als $FeO + SO_3$ angesehen.

In welchem Zustande aber auch das Eisen in den Blutkörperchen und den Eisenoxydulsalzen existiren mag, Thatsache ist, dass beide ausserordentlich begierig sind activen Sauerstoff aufzunehmen; die ersteren, wie diess meine und Dr. Hiss' Versuche gelehrt haben, um gänzlich zu unorganischen Verbindungen oxydirt, die andern, um in Eisenoxydsalze übergeführt zu werden. Von den gelösten Eisenoxydulsalzen ist ferner wohl bekannt, dass sie selbst durch gewöhnlichen Sauerstoff allmählich in Oxydsalze verwandelt werden, und von dem dritten Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes, dass es im übertragbaren oder activen Zustand existirt. Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass den Eisenoxydulsalzen das Vermögen zukomme, den gewöhnlichen Sauerstoff in ozonisirten überzuführen in ähnlicher Weise, wie diess das Stickoxyd (NO_2) thut, welches mit $\overset{\circ}{O}$ die Untersalpetersäure $= NO_2 + 2\overset{\circ}{O}$ erzeugt. Da nun auch das Eisenoxydul, in Berührung mit $\overset{\circ}{O}$ gesetzt, sich schnell in $Fe_2O_2 + \overset{\circ}{O}$ verwandelt, so scheint hieraus zu erhellen, dass in den Eisenoxydulsalzen FeO vorhanden und dieses Oxydul es sei, welches den genannten Salzen die Fähigkeit ertheilt, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu steigern.

Aus der Gleichheit der Wirkung, welche die Lösungen der Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze in den oben erwähnten Fällen hervorbringen, möchte man daher auch geneigt sein zu schliessen, dass der Zustand, in welchem beide Arten von Substanzen das Eisen enthalten, der gleiche, d. h. in denselben Eisenoxydul vorhanden sei.

Herr Prof. Hiss theilte mir die interessante Thatsache mit, dass nach seinen Versuchen die chemische Wirksamkeit der Blutkörperchen in eben dem Maasse abnehme, in welchem denselben das Eisen entzogen werde.

Auch diese Thatsache scheint zu Gunsten der Vermuthung zu sprechen, dass die Blutkörperchen ihrem Eisengehalt das Vermögen verdanken, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu erhöhen.

Hiezu kommt noch die weitere Thatsache, dass Blutkörperchenlösung weder durch die Siedhitze, noch selbst durch theilweise Fäulniss dieses merkwürdige Vermögen einbüsst, was anzudeuten scheint, dass letzteres weniger auf einer bestimmten Organisation, als auf dem Eisengehalt der Blutkörperchen beruhe.

Wenn nun aber auch die erwähnten thatsächlichen Gründe es wahrscheinlich machen, dass der Eisengehalt der Blutkörperchen im engsten Zusammenhange stehe mit deren Fähigkeit, den Sauerstoff zu erregen, so dürfen wir diess, wie ich glaube, doch noch nicht für entschieden halten, und zwar der Thatsache wegen, dass es auch eisenfreie organische Substanzen giebt, welchen das Vermögen zukommt, den unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und eben desshalb Oxydationen zu veranlassen, welche der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein nicht zu bewerkstelligen vermochte, wie z. B. das Bittermandelöl u. a. m. Es muss daher immer noch als eine Möglichkeit erscheinen, dass die Blutkörperchen ihr chemisches Erregungsvermögen unabhängig von ihrem Eisengehalte besitzen. Mag dem jedoch sein, wie ihm wolle, jedenfalls scheint mir die Thatsache, dass in manchen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze die gleiche chemische Function verrichten, ein eigenthümliches Interesse den physiologischen Chemikern darzubieten und für sie die Aufforderung zu enthalten, diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zu schenken.

3. Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite.

Wie wohl bekannt besitzt die schweflige Säure das Vermögen, die meisten rothen und blauen Blumenfarbstoffe zu entfärben, ohne jedoch dieselben zu zerstören, wie daraus erhellt, dass deren Färbung wieder hervorgerufen werden kann, durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder aus diesen Pigmenten entfernen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.; oder zersetzen, wie der Schwefelwasserstoff; oder zu Schwefelsäure oxydiren, wie der ozonisirte oder besonnete Sauerstoff, das ozonisirte

Terpentinöl, Chlor u. s. w. Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die an alkalische Basen gebundene und vollkommen neutralisirte Säure gegenüber den meisten blauen und rothen Pflanzenpigmenten noch dieses Entfärbungsvermögen besitzt. Was das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau betrifft, so wird dasselbe zwar auch noch von der schwefligen Säure entfärbt, jedoch in einem sehr schwachen Grade und nicht plötzlich, und ungefähr eben so verhalten sich die Lösungen der neutralen Sulfite. Viel kräftiger und rascher entfärbend wirken aber die sauren Sulfite auf die Indigolösung ein, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Uebersättigt man gelöstes Kali, Natron oder Ammoniak mit wässriger schwefliger Säure so, dass Lakmuspapier dadurch nur noch mässig stark geröthet wird, oder löst man Bittererde, Zinkoxyd u. s. w. in der gleichen Säure auf, so werden Flüssigkeiten erhalten, welche die Indigotinctur augenblicklich zu entbläuen vermögen. Tröpfelt man z. B. in gelöstes saures Ammoniaksulfit Indigotinctur, so verschwindet die blaue Färbung derselben sofort und wird ein Gemisch erhalten, welches braungelbes Licht durchlässt und kupferrothes zurückwirft, welches letztere Verhalten man durch Schütteln sehr augenfällig machen kann. Die Lösungen aller der von mir geprüften sauren Sulfite verhalten sich auf die gleiche Weise; doch will ich nicht unbemerkt lassen, dass das Entbläuungsvermögen des schwefligsauren Kupferoxydes etwas stärker als dasjenige der übrigen Sulfite ist und dieses Salz überdiess noch einige andere Eigenthümlichkeiten zeigt, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll.

Die mittelst irgend eines sauren Sulfites aufgehobene blaue Färbung kann durch eine Reihe sehr verschiedenartiger Mittel wieder hervorgerufen werden.

1. *Durch stärkere Säuren.* Vermischt man mit der entfärbten Tinctur Vitriolöl, Phosphorsäure, Salzsäure oder Essigsäure in gehöriger Menge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort wieder blau.

2. *Durch Alkalien.* Kleine Mengen von Kali-, Natron-

oder Ammoniaklösung stellen die blaue Färbung der entfärbten Indigotinctur augenblicklich wieder her.

3. *Durch Wasser.* Starke Verdünnung mit Wasser wirkt ähnlich den Säuren und Alkalien.

4. *Durch Weingeist und Holzgeist.* Diese Flüssigkeiten verhalten sich gegen die entbläute Tinctur, wie das Wasser, zeigen jedoch eine grössere Wirksamkeit als dieses, d. h. es ist weniger Holzgeist oder Weingeist als Wasser zur Herstellung der Farbe nöthig.

5. *Durch Bittermandelöl.* Schüttelt man, auch unter Ausschluss der Luft, diese Substanz mit entbläuter Indigotinctur zusammen, so färbt sich letztere wieder blau.

6. *Durch Chlor, Brom, Jod und Hypochlorite.* Die wässrigen Lösungen dieser Materien rufen die Färbung der entbläuten Indigotinctur augenblicklich wieder hervor, wobei es sich von selbst versteht, dass sie nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen, weil sonst das Indigoblau zerstört wird.

7. *Durch Schwefelwasserstoff.* Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die entfärbte Indigolösung, so bläut sie sich wieder unter Fällung von Schwefel.

8. *Durch Erwärmung.* Erhitzt man die entbläute Indigotinctur, so verschwindet die braungelbe Färbung und geht durch Missfarben in reines Blau über, sich um so tiefer färbend, je höher die Temperatur steigt, um bei erfolgender Abkühlung jedoch wieder braungelb zu werden. Wie oft man auch die Flüssigkeit erwärmen oder abkühlen mag, so treten immer die erwähnten Farbenveränderungen ein.

9. *Durch Abkühlung.* Stellt man in einem Probegläschen die entbläute Indigolösung in ein Kältegemisch von Schnee und Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einem violetten Eis, welches bei weiter gehender Abkühlung blau wird. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Schmelzung dieses Eises wieder eine braungelbe Flüssigkeit liefert, welche sich bei Erhöhung der Temperatur abermals blau färbt.

Bemerkenswerth ist, dass die durch gelöstes Kupferoxydsulfit entbläute Indigotinctur weder bei der Erwär-

mung noch Abkühlung wieder blau wird. Durch Erhitzung wird sie im Gegentheil noch heller braungelb, als sie es bei gewöhnlicher Temperatur war; erhält man sie aber einige Minuten lang im Sieden, so färbt sie sich smaragdgrün, um bei der Abkühlung wieder braungelb zu werden. Beifügen will ich noch, dass die durch schwefligsaures Kupferoxyd entbläute Indigotinctur die Zurückwerfung von kupferrothem Lichte am stärksten zeigt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die durch die sauren Sulfite bewerkstelligte Entbläuung der Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch einer Desoxydation des Farbstoffes beruht; auf ersterer nicht, weil die ursprüngliche Färbung desselben wieder hergestellt werden kann, und auf einer Desoxydation desshalb nicht, weil besagte Färbung sowohl durch oxydirende als desoxydirende Mittel (durch Hypochlorite und Schwefelwasserstoff) sich wieder hervorrufen lässt, ja diess sogar geschehen kann ohne ein chemisches Agens, nämlich durch blosse Erwärmung oder starke Abkühlung.

Was nun die nächste Ursache der Wiederbläuung durch stärkere Säuren betrifft, so ist sie wohl in der Zersetzung der Sulfite zu suchen, welche jene bewerkstelligen. Alkalien mögen dadurch wirken, dass sie die sauren Sulfite neutralisiren, in welchem Zustande diese Salze schwächer entbläuen, als diess die sauren thun. Worauf die Wiederherstellung der Färbung der Indigotinctur durch Vermischung mit Wasser, Weingeist, Holzgeist, Bittermandelöl, Erwärmung oder Erkältung beruht, weiss ich nicht anzugeben. Schwefelwasserstoff wirkt zersetzend auf die Sulfite ein und bewirkt dadurch zunächst die Wiederbläuung der Indigotinctur.

Dass die Sulfite ihr Entfärbungsvermögen nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen zeigen, ist ein Verhalten, welches auch der schwefligen Säure zukommt. Eine durch gasförmige SO_2 völlig gebleichte Blume, z. B. eine Rose, färbt sich bei einer Temperatur von 100° (im Wasserdampf) roth, um bei der Abkühlung sofort wieder weiss zu werden, so dass man eine solche Blume (mittelst Erwärmung und Abkühlung) in einer Minute dreissig Male

gebleicht und wieder gefärbt sehen kann. Eben so ist es von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass z. B. der durch wässrige schweflige Säure entfärbte Pigmentauszug einer rothbraunen Dahlie schon bei 20—30° unter Null ein lebhaft roth gefärbtes Eis liefert, wie sich dieser Auszug auch bei der Erhitzung wieder färbt.

Vor einigen Jahren fand ich, dass beim Durchgang eines Stromes durch wässrige schweflige Säure an der negativen Elektrode eine braungelbe Flüssigkeit entsteht, welche sowohl für sich allein als an Salzbasen gebunden eine ganz ausserordentlich stark entbläuende Wirkung auf die Indigolösung hervorbringt, eine ohne allen Vergleich stärkere Wirkung als diejenige ist, welche die schweflige Säure und selbst die sauren Sulfite verursachen. In völlig gleicher Weise verhält sich die braungelbe Flüssigkeit, welche sofort beim Zusammenbringen von Zink- oder Eisenfeile mit wässriger schwefliger Säure entsteht. (S. dies. Journ. LVI, 203.)

Wie gross der Unterschied zwischen dem Entbläuungsvermögen des sauren schwefligsauren Zinkoxydes und demjenigen der durch die Berührung der schwefligen Säure mit metallischem Zink entstandenen Flüssigkeit ist, mag aus folgender Angabe erhellen. Zehn Grammen wässriger schwefliger Säure, die mit Zinkoxyd geschüttelt worden, vermochten höchstens zwei Gramme einer normalen Indigotinctur zu entbläuen, während zehn Grammen der gleichen Säure auf Zinkfeile gegossen tausend Gramme der erwähnten Indigolösung entfärbten, ohne dass deren Entbläuungsvermögen noch gänzlich erschöpft gewesen wäre.

Wie aus den in der erwähnten Abhandlung gemachten Angaben hervorgeht, beruht auch diese Entbläuung der Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch Desoxydation des Farbstoffes, indem durch eine Reihe von Mitteln, namentlich auch durch oxydirende und desoxydirende, die blaue Färbung der Indigolösung sich wieder herstellen lässt. Worin der Grund der letzterwähnten Entbläuung der Indigotinctur liegt, kann ich eben so wenig angeben, als sagen, wesshalb die schweflige Säure oder die Sulfite

die Färbung so vieler rothen und blauen Blumenpigmente aufheben; bemerkenswerth ist aber jedenfalls, dass die sonst so verschiedenen Verbindungen, welche derartige Bleichwirkungen hervorbringen, alle Schwefel enthalten: die schweflige Säure, die Sulfite, der Wasserstoffschwefel (HS_5) und die braungelbe vorhin erwähnte saure Flüssigkeit und deren Salze.

4. Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus basisch-essigsaurem Bleioxyd mittelst Wasserstoffsuperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles.

Gewöhnliches Sauerstoffgas verhält sich gegen den Bleiessig völlig gleichgültig; denn wie lange man auch jenes durch die Salzlösung strömen lässt, so scheidet sich aus ihr doch keine Spur von Mennige oder Bleisuperoxyd ab. Anders der ozonisirte Sauerstoff, welcher nach meinen Versuchen das basische Salz in Bleizucker überführt dadurch, dass er einen Theil des Oxydes jenes Salzes in Superoxyd verwandelt, wie schon aus der Thatsache erhellt, dass mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufgehangen allmählich auf das Tiefste sich bräunen, welche Färbung von dem unter diesen Umständen gebildeten Bleisuperoxyde herrührt.

Das anfänglich sich bildende Superoxyd scheidet sich jedoch nicht rein ab, sondern reisst aus dem Bleiessig basisches Oxyd mit sich fort, so dass der zuerst erscheinende Niederschlag hellgelb aussieht, welcher jedoch bei fortgehender Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes pomeranzengelb und endlich tiefbraun wird, woraus erhellt, dass auch das mit dem Superoxyd aus dem Bleiessig tretende Oxyd in PbO_2 übergeführt wird. Mit Bleioxydhydrat behaftete Papierstreifen verhalten sich in der That ganz so, wie die mit Bleiessig getränkten: erst färben sie sich in ozonisirter Luft strohgelb, dann orange und endlich braun. So lange der durch ozonisirten Sauerstoff aus dem Bleiessig gefällte Niederschlag noch gelb erscheint, löst er sich leicht in starker Essigsäure auf, gerade so, wie diess die Mennige thut, und liefert wie diese damit auch eine eminent oxydirende Flüssigkeit, aus welcher sich all-

mählich Bleisuperoxyd ausscheidet. (S. meine Abhandlung „über die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren". D. Journ. LXXIV, 315.)

Bildung des Bleisuperoxydes mittelst Wasserstoffsuperoxyd. Da nach meiner Annahme ein Sauerstoffäquivalent dieser beiden Verbindungen im $\overset{o}{O}$-Zustande sich befindet, so hielt ich es für wahrscheinlich, das HO_2 mit Bleiessig ebenfalls PbO_2 zu erzeugen vermöge, und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist. Lässt man in verdünntes Wasserstoffsuperoxyd (mittelst BaO_2 und Fluorkieselwasserstoffsäure bereitet) einige Tropfen Bleiessig fallen, so entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher ein Gemenge von Bleisuperoxyd und basischem Oxyd ist. Dieser Niederschlag entfärbt sich jedoch bald wieder von selbst unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass HO_2 einen Theil seines Sauerstoffes auf das Oxyd des Bleisalzes überträgt, um PbO_2 zu bilden, welches ebenfalls aus dem basischen Salze einiges PbO fortreisst, dass aber dieses Superoxyd unmittelbar nach seiner Entstehung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 einwirkt und dabei selbst zu Bleioxyd reducirt wird, wie eine solche gegenseitige Zersetzung bekanntlich auch stattfindet, wenn mit oxydfreiem Bleisuperoxyd oxydirtes Wasser in Berührung gesetzt wird.

Bildung des Bleisuperoxydes mittelst ozonisirten Terpentinöles. Schon vor Jahren zeigte ich, dass die Camphenöle das Vermögen besitzen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren und mit $\overset{o}{O}$ als solchem sich zu vergesellschaften, wodurch sie zu kräftig oxydirenden Agentien werden. Da dem Terpentinöl diese Eigenschaft in einem besonders ausgezeichneten Grade zukommt, so eignet sich dasselbe in seinem ozonhaltigen Zustande am besten zur Anstellung von Oxydationsversuchen.

In einer meiner frühern Mittheilungen ist bereits erwähnt worden, dass in Bezug auf chemische Wirkungsweise das ozonisirte Terpentinöl dem Wasserstoffsuperoxyde gleiche, dass z. B. jenes wie dieses nur unter dem Einflusse von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung die

Guajaktinctur bläue u. s. w. Nachstehende Angaben werden zeigen, dass auch noch in anderweitigen Beziehungen beide $\overset{o}{O}$-haltigen Flüssigkeiten einander sehr ähnlich sich verhalten.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir in neuester Zeit gelungen ist, das Terpentinöl mit nicht weniger als 5,2 p. C. activen Sauerstoffes zu beladen, ein Grad von Ozonisation, welcher von mir bis dahin noch nie erreicht worden, und ich will beifügen, dass dieser Sauerstoffgehalt mittelst Indigotinctur bestimmt wurde, die so titrirt ist, dass zehn Gramme derselben durch ein Milligramm ozonisirten Sauerstoff völlig entbläut werden. Ein Gramm des besagten Terpentinöles vermochte daher 520 Gramme meiner Indigolösung zu zerstören, während das am stärksten ozonisirte Oel, welches ich früher erhalten hatte, nur 250 Gramme der titrirten Tinctur zu entbläuen vermochte*).

Schüttelt man ozonisirtes Terpentinöl von etwa 2 p. C. $\overset{o}{O}$-Gehalt mit Bleiessig lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so färbt sich das Gemenge bald citronen-

*) Nimmt man das Aequivalent des Terpentinöl zu 136 ($C_{20}H_{16}$) an und würde mit demselben ein Aequivalent $\overset{o}{O}$ als solcher verbunden sein, so enthielten 100 Theile eines solchen ozonisirten Oeles 5,55 Theile activen Sauerstoff. Wie man aus obiger Angabe ersieht, hat das von mir ozonisirte Terpentinöl einen Procentgehalt an $\overset{o}{O}$, welcher der eben erwähnten Menge sehr nahe kommt. Berücksichtigt man nun, dass besagtes Oel schon merklich stark harzhaltig, somit ein Gemenge von Colophonium und ozonisirtem Terpentinöl ist, so darf man wohl annehmen, dass letzteres auf ein Aequivalent Oel wenigstens ein Aequivalent $\overset{o}{O}$ enthalte.

Sollte sich das Terpentinöl nach Aequivalentverhältnissen mit ozonisirtem Sauerstoff verbinden, was ich für wahrscheinlich halte, so könnte es recht wohl eine Verbindung geben, welche $C_{20}H_{16}+2\overset{o}{O}$ wäre, d. h. den Elementen und stöchiometrischen Verhältnissen nach ganz so zusammengesetzt wie der gewöhnliche Campher, der $C_{20}H_{16}2O$ ist. Es würden also diese beiden Verbindungen isomer sein, sich aber wesentlich dadurch von einander unterscheiden, dass die eine kräftigst oxydirte, der andern aber dieses Vermögen gänzlich abginge. In einem solchen Falle läge offenbar der nächste Grund der Isomerie dieser Verbindungen in der Verschiedenheit der allotropischen Zustände des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes.

gelb und bei fortgesetztem Schütteln rothgelb, welche Färbung von ausgeschiedenem Bleisuperoxyd und Oxyd herrührt. Wird das so behandelte Terpentinöl durch Papier geseiht, so läuft es vollkommen klar und braunroth gefärbt durch das Filtrum und bleibt auf diesem eine rothgelbe Materie zurück, welche sich als ein Gemenge von PbO_2 und PbO verhält. Aus dem filtrirten Terpentinöl setzt sich im Laufe von 24 Stunden eine rothgelbe Substanz ab, ebenfalls aus PbO_2 und PbO bestehend, und erscheint nun die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt, was von Spuren gelösten Bleisuperoxydes herrührt.

Kaum habe ich nöthig zu bemerken, dass das durch PbO_2 braunroth gefärbte Terpentinöl eine oxydirende Flüssigkeit ist, welche z. B. die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister aufs Tiefste bläut. Wässrige schweflige oder arsenige Säure entfärben das Oel augenblicklich unter Bildung von schwefel- oder arsensaurem Bleioxyd. Wird die aus dem braunrothen Terpentinöle freiwillig ausgeschiedene rothgelbe Substanz mittelst Weingeist von dem anhaftenden Oele befreit und dann mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man als Rückstand Bleisuperoxyd und gelöstes Bleioxydnitrat. Dieselbe rothgelbe Substanz löst sich in concentrirter Essigsäure auf und liefert damit eine Flüssigkeit, welche sich wie die Mennigelösung verhält, das heisst eminent oxydirende Eigenschaften besitzt, und aus welcher sich allmählich selbst in der Kälte Bleisuperoxyd abscheidet.

Hieraus folgt, dass die besagte rothgelbe Substanz PbO_2 und PbO enthält, und aus diesen Thatsachen erhellt, dass der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff mit einem Theile des im Bleiessig vorhandenen PbO zu PbO_2 sich verbindet und letzteres ebenfalls basisches Oxyd aus der Salzlösung mit sich fortreisst.

Wendet man ein sehr stark ozonisirtes Terpentinöl an, ein solches z. B., das 5 p. C. $\overset{o}{O}$ enthält, und fügt man ihm verhältnissmässig nur wenig Bleiessig zu, z. B. einige Tropfen auf zwei oder drei Gramme des Oeles, so färbt sich das Gemenge gar nicht, wie lange man es auch

schütteln mag. Bei Anwendung von etwas mehr Bleiessig kommt beim Schütteln zwar eine schwache gelbe Färbung zum Vorschein, welche aber bald wieder verschwindet. Den Bleiessig in noch grösserer Menge angewendet, z. B. ein Volumen desselben auf zwei Raumtheile ozonisirtes Oel, erhält man das weiter oben erwähnte Ergebniss: starke Färbung des Gemisches u. s. w. In welchem Verhältniss man aber auch Bleiessig und ozonisirtes Terpentinöl mit einander zusammen schütteln mag, nie wird oxydfreies Bleisuperoxyd erhalten, so wenig als mit Wasserstoffsuperoxyd, eine Thatsache, welche in nachstehenden Angaben ihre Erklärung finden wird.

Das ozonisirte Terpentinöl, gleich dem Wasserstoffsuperoxyd, hat das Vermögen, das Bleisuperoxyd in das basische Oxyd zurückzuführen, und indem es diese reducirende Wirkung hervorbringt, selbst seinen activen Sauerstoff zu verlieren, und der zwischen beiden $\overset{\circ}{O}$-haltigen Flüssigkeiten bestehende Unterschied zeigt sich nur darin, dass das ozonisirte Terpentinöl in der angegebenen Beziehung weniger kräftig wirkt, als das Wasserstoffsuperoxyd.

Wird wenig Bleisuperoxyd mit verhältnissmässig viel ozonisirtem Terpentinöl zusammengebracht, jedoch so, dass diese Flüssigkeit noch eine deutlich braune Färbung zeigt, so verschwindet letztere beim Schütteln nach und nach unter Bildung von Bleioxyd, was nicht geschieht, wenn man zu diesem Versuche sauerstofffreies Terpentinöl anwendet, woraus allein schon erhellt, dass es nicht das Oel ist, welches dem PbO_2 die Hälfte seines Sauerstoffes entzieht, um sich entweder noch stärker zu ozonisiren oder sich eigentlich zu oxydiren. Sauerstofffreies Oel, welches ich mit PbO_2 vermengt 24 Stunden unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen liess, war nicht im Geringsten verändert und enthielt namentlich keine Spur activen Sauerstoffes, wie diess leicht mit Indigotinctur oder Jodkaliumkleister und Blutkörperchen oder Eisenvitriol ermittelt werden konnte.

Liess ich auf zehn Gramme ozonisirtes Terpentinöl,

von dem ein Theil 300 Theile meiner titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte, welches also 3 p. C. activen Sauerstoff enthielt, ein Gramm Bleisuperoxyd unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang in der Kälte einwirken, so hatte dieses Oel sein oxydirendes Vermögen beinahe gänzlich verloren, so dass ein Gramm desselben kaum noch zehn Gramme der besagten Indigotinctur entbläuen konnte, das Oel also anstatt 3 p. C. höchstens noch ein Tausendstel activen Sauerstoff enthielt.

Hieraus ist abzunehmen, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff verschwindet, gerade so wie unter dem gleichen Einflusse das Wasserstoffsuperoxyd sein oxydirendes Vermögen dadurch einbüsst, dass dessen activer Sauerstoff in den unthätigen Zustand zurückgeführt und gasförmig entbunden wird.

Aus Terpentinöl, das 5 p. C. activen Sauerstoff enthält, mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entwickelt sich unter schwacher Wärmeentbindung eine merkliche Menge von Gas, dessen Natur ich noch nicht habe genauer untersuchen können, weil mir nur sehr kleine Menge des stark ozonisirten Oeles zu Gebote standen. Da ich hoffe, bald über grössere Quantitäten verfügen zu können, so werde ich nicht säumen, besagtes Gas genauer zu prüfen, wie überhaupt darüber ins Klare zu kommen, was aus dem activen Sauerstoff des mit PbO_2 behandelten Terpentinöles wird, ob er aus diesem als O sich entbindet oder zur wirklichen Oxydation des Oeles: zur Kohlensäure und Harzbildung u. s. w. dient.

Wie es sich aber auch damit verhalten mag, sicher ist jetzt schon, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff als solcher verschwindet und das Bleisuperoxyd ebenfalls sein $\overset{\circ}{O}$ verliert, indem PbO_2 zu PbO reducirt wird, eine Thatsache, welche nach meinem Dafürhalten eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit hat und einen neuen merkwürdigen Fall von katalytischer Thätigkeit liefert.

Um die mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl bewerkstelligte Zurückführung von PbO_2 auf PbO in bequemer und augenfälliger Weise zu zeigen, bediene ich mich eines Reagenspapieres, welches kleine Mengen Bleisuperoxyd enthält, aber dadurch doch noch deutlich gefärbt ist. Die Bereitungsweise dieses Papieres ist folgende: Zwei Raumtheile Terpentinöl von 3 p. C. $\overset{o}{O}$-Gehalt werden mit einem Raumtheil Bleiessig so lange zusammen geschüttelt, bis das Gemenge stark rothgelb gefärbt erscheint; ich filtrire dann das PbO_2-haltig gewordene und braunroth gefärbte Terpentinöl, tränke mit demselben Streifen von Filtrir- oder ungeleimtem Postpapier und lasse diese in der Luft trocknen.

Uebergiesst man kleine auf Uhrgläser gelegte Stücke dieses gefärbten Papieres mit Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl, so bleichen sie sich aus, schneller oder langsamer, je nach der Concentration des Wasserstoffsuperoxydes oder dem $\overset{o}{O}$-Gehalt des Terpentinöles. Nach dem Gesagten versteht es sich von selbst, dass das durch gelöstes PbO_2 braunroth gefärbte Terpentinöl sich ebenfalls mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder stark ozonisirtem Terpentinöl entfärben lässt, falls diese Flüssigkeiten in gehöriger Menge dem braunrothen Oele beigefügt werden.

Die oben erwähnte Thatsache, dass ozonisirtes Terpentinöl mit wenig Bleiessig geschüttelt sich nicht färbt, d. h. anscheinend kein Bleisuperoxyd erzeugt, hat meinem Dafürhalten nach einfach darin seinen Grund, dass das wenige unter diesen Umständen entstehende PbO_2 durch das reichlich vorhandene und stark ozonisirte Terpentinöl eben so schnell wieder katalytisch zersetzt als gebildet wird, wesshalb es das Aussehen hat, als ob Bleiessig und ozonisirtes Oel gar nicht auf einander einwirkten. Dass diess aber dennoch geschieht, ergiebt sich aus dem $\overset{o}{O}$-Gehalte des so behandelten Terpentinöles. Das Oel, von welchem ein Gramm 330 Gramme der titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte, entbläute nur noch 240 Gramme, nachdem ihm nach und nach ein Viertel seines Volumens Blei-

essig so allmählich zugefügt worden war, dass das Gemenge niemals sich gelb färbte. Hieraus erhellt, dass unter diesen Umständen das ozonisirte Terpentinöl beinahe 1 p. C. seines $\overset{o}{O}$-Gehaltes verloren.

Die schon vor Jahren von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse einer Reihe sehr verschiedenartiger Substanzen $\overset{o}{O}$ in O übergeführt werde und namentlich auch das Bleisuperoxyd durch seine desoxydirende Wirksamkeit sich auszeichne, liess vermuthen, dass zwischen dem freien ozonisirten Sauerstoff und PbO_2 eben so gut, wie zwischen HO_2 und PbO_2 eine gegenseitige Wirkung stattfinde, d. h. dass das freie $\overset{o}{O}$ und das $\overset{o}{O}$ von $PbO + \overset{o}{O}$ sich wie das $\overset{o}{O}$ von $HO + \overset{o}{O}$ und $PbO + \overset{o}{O}$ gegenseitig in O überführen, was die Reduction des Bleisuperoxydes zu PbO nach sich ziehen müsste.

Vermöchten wir grössere Mengen ozonisirten Sauerstoff darzustellen, was bis jetzt leider immer noch nicht der Fall ist, so liesse sich die Richtigkeit dieser Vermuthung leicht so ermitteln, dass wir freies $\overset{o}{O}$, über PbO_2 leitend, desozonisirten und sähen, ob unter diesen Umständen das Bleisuperoxyd zu basischem Oxyd reducirt würde. Wäre dies der Fall, so folgte hieraus, dass wie das Wasserstoffsuperoxyd, so auch der freie ozonisirte Sauerstoff das Bleisuperoxyd zu katalytisiren, d. h. aus letzterem gewöhnlichen Sauerstoff zu entbinden vermöge. Obgleich dieser entscheidende Versuch dermalen noch nicht angestellt werden kann, so habe ich doch einen thatsächlichen Grund, welcher es mir wahrscheinlich macht, dass freies $\overset{o}{O}$, indem es selbst in O verwandelt wird, auch das Bleisuperoxyd in basisches Oxyd überführe.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass das durch Bleisuperoxyd gefärbte Papier durch Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtes Terpentinöl gebleicht werde, in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Ueberführung von PbO_2 in PbO. Wird nun ein derartiger Papierstreifen in möglichst stark ozonisirter Luft aufgehangen, so bleicht er sich allmählich eben so vollkommen aus, als ob derselbe der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes oder

ozonisirten Terpentinöles ausgesetzt worden wäre, aus welcher Thatsache ich zu vermuthen geneigt bin, dass das PbO_2 des Papieres durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu PbO reducirt worden sei.

Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff mit Bleioxydhydrat oder Bleiessig Bleisuperoxyd erzeugt, scheint im Widerspruch zu stehen mit der Vermuthung, gemäss welcher PbO_2 durch ozonisirten Sauerstoff zu PbO reducirt würde. Es tritt jedoch der gleiche Widerspruch auch auf in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles zum Bleiessig und Bleisuperoxyd: die beiden $\overset{o}{O}$-haltigen Flüssigkeiten oxydiren einen Theil der Basis des Bleiessigs zu Superoxyd, reduciren aber auch PbO_2 zu PbO.

Derartige scheinbar sich widersprechende chemische Erscheinungen kommen jedoch nicht selten vor, wie z. B. das Verhalten des Eisens zum Wasser und des Eisenoxydes zum Wasserstoff, oder dasjenige des Chlors zum Wasser und zur Untersalpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure zur Salpetersäure. Eisen zersetzt Wasser unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxyd, und Wasserstoff reducirt Eisenoxyd unter Bildung von Wasser. Wässriges Chlor und Untersalpetersäure setzen sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure um, und concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in Chlor, Untersalpetersäure und Wasser. Die Chemiker pflegen derartige Umkehrungen der Affinitätserscheinungen dem Massenverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe zuzuschreiben, und es scheint in der That, dass es auch in den vorhin erwähnten Fällen der Masseneinfluss zunächst ist, welcher so entgegengesetzte chemische Ergebnisse veranlasst.

Zu den räthselhaftesten Erscheinungen der Chemie gehört jedoch die Zersetzung, welche die mit einander in Berührung gesetzten Superoxyde des Wasserstoffes und des Bleies oder Mangans erleiden. Wie kommt es, muss man fragen, dass unter diesen Umständen der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in den unthätigen Zu-

stand übergeführt und eben desshalb in Freiheit gesetzt wird? Wie kommt es ferner, dass, wie ich vermuthe, auch der freie ozonisirte Sauerstoff und das im Bleisuperoxyd vorhandene $\overset{o}{O}$ sich gegenseitig desozonisiren? Ich fürchte, die heutige theoretische Chemie vermöge es nicht, diese Frage irgend wie genügend zu beantworten, und es kann desshalb auch mir nicht in den Sinn kommen, über die in Rede stehenden Erscheinungen eine Erklärung geben zu wollen. Nach meinem Dafürhalten zeigen uns diese räthselhaften Thatsachen ein chemisches Fundamentalphänomen, welches, einmal auch nur seiner nächsten Ursache nach verstanden, kaum fehlen dürfte, unsere Kenntniss über die Natur des Sauerstoffes und seiner verschiedenen allotropischen Zustände wesentlich zu erweitern.

Es sei mir schliesslich gestattet, eine Vermuthung zu äussern, welcher die eben berührte katalytische Erscheinung Raum zu geben scheint und die ich schon längst hege, ohne ihr aber noch einen besondern Werth beilegen zu wollen. Ist doch ohne Vermuthung ein erfolgreiches Forschen auf irgend einem Gebiete der Natur unmöglich.

Dass eine Anzahl für einfach gehaltener Körper in mehreren allotropen Zuständen zu existiren vermag ist ein Erfahrungssatz, an dessen Wahrheit wohl Niemand mehr zweifelt, und was den Sauerstoff betrifft, so nehmen wir jetzt zwei solcher Modificationen an: es ist aber nicht unmöglich, dass es deren noch mehrere, z. B. drei gäbe. Nehmen wir an, es existiren zwei thätige Zustände dieses Elementes, welche Zustände so seien, dass sie sich zu einander wie entgegengesetzt algebraische Grössen oder wie die Glaselektricität zur Harzelektricität verhielten, nämlich so, dass diese zwei Sauerstoffarten zu gleichen Theilen zusammengebracht ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufhöben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausglichen.

Bezeichnete man die eine Art von Sauerstoff mit $\overset{o}{\oplus}$, die andere mit $\overset{o}{\ominus}$, und nähme man an, das Wasserstoffsuperoxyd sei $= HO + \overset{o}{\oplus}$ und das Bleisuperoxyd $= PbO + \overset{o}{\ominus}$ oder umgekehrt, so würde einer solchen Voraussetzung

gemäss die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxyde darin liegen, dass sich das $\overset{O}{\oplus}$ des einen mit dem $\overset{O}{\ominus}$ des andern zu O ausgliche, welches als solches weder mit HO noch mit PbO verbunden bleiben könnte und desshalb vom Wasser und Bleioxyd sich abscheiden müsste, wie es in der Wirklichkeit auch geschieht. Nach dieser Hypothese würde es somit drei Arten von Sauerstoff geben: einen positiv-activen, einen negativ-activen und einen indifferenten, und dürfte der letztere eben so wenig für den eigentlichen chemischen Gegensatz des thätigen Sauerstoffes angesehen werden, als der null-elektrische Zustand der Körper für den Gegensatz des positiv-elektrischen oder negativ-elektrischen Zustandes zu nehmen ist.

Wodurch derartige verschiedene Zustände des Sauerstoffes bedingt würden, lässt sich freilich dermalen noch eben so wenig einsehen, als wir den nächsten Grund der Gegensätzlichkeit der beiden Elektricitäten anzugeben vermögen; worauf aber auch immer derartige chemische Gegensätze beruhen möchten, gewiss ist, dass die Entdeckung ihres Bestehens von sehr grosser theoretischer Bedeutung wäre.

Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass, wie auffallend und abentheuerlich auch die oben erwähnte Hypothese klingen mag, wir doch schon eine Materie kennen, welche nicht minder sonderbare Zustände zeigt als die sind, welche meine Hypothese beim Sauerstoff für möglich hält. Die beiden Säuren, aus deren Vereinigung, nach den schönen Untersuchungen Pasteur's, die Traubensäure entspringt, stehen in einem krystallographisch-optisch polaren Verhältniss zu einander, obwohl sie stofflich gleich sind und natürlich auch die aus ihrer Verbindung entstehende Säure ihnen isomer ist. Wenn nun aber eine und eben dieselbe zusammengesetzte Materie solche gegensätzliche Zustände anzunehmen vermag, warum sollte nicht auch ein einfacher Körper, wie z. B. der Sauerstoff, diese Fähigkeit besitzen können?

5. Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes und der Uebermangansäure zum Ammoniak.

Das Ammoniak, in so vielen Beziehungen eine der merkwürdigsten und räthselhaftesten Substanzen der unorganischen Chemie, scheint mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten durch den Zustand, in welchem seine beiden Bestandtheile, namentlich aber der Wasserstoff sich befinden, welcher, obwohl schon an Stickstoff gebunden, doch durchschnittlich eine viel grössere Neigung zur chemischen Vergesellschaftung zeigt, als diess der freie Wasserstoff thut. Man könnte desshalb den Wasserstoff des Ammoniaks activ nennen im Gegensatz zu dem ungebundenen, der gegen eine Anzahl von Stoffen sich indifferent verhält, mit welchen unter sonst gleichen Umständen der im Ammoniak enthaltene Wasserstoff sich bereitwilligst verbindet.

In dieser Beziehung ist namentlich sein Verhalten zum ozonisirten Sauerstoff hervorzuheben, welcher bei gewöhnlicher Temperatur so wenig als O mit dem freien Wasserstoff eine Verbindung eingeht, wohl aber mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, welchen er zu Wasser, gleichzeitig aber auch den Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt.

Unlängst habe ich eine Reihe von Thatsachen ermittelt, die zeigen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Kupfers u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, beide Bestandtheile des Ammoniaks zu oxydiren und zwar den Stickstoff zu salpetriger Säure. Es schien mir desshalb wahrscheinlich, dass in manchen Fällen auch der gebundene active Sauerstoff ähnlich auf die Ammoniakbestandtheile einwirke, und nachstehende Angaben werden die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel stellen.

Wasserstoffsuperoxyd. Lässt man ein Gemisch von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und wässrigem Ammoniak einige Zeit zusammen stehen, so enthält dasselbe salpetrigsaures Ammoniak, wie man sich hiervon durch eine Reihe Reactionen überzeugen kann, am bequemsten mittelst angesäuertem (durch SO_3) jodkaliumhaltigen Stärkekleister,

welcher bekanntlich durch Nitrite augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird.

Uebermangansäure. Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass diese Säure sowohl im freien als gebundenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffes bereitwilligst an eine grosse Zahl oxydirbarer Substanzen abgiebt und je nach Umständen zu Superoxyd, Oxyd oder Oxydul reducirt wird. Auch das Ammoniak erleidet durch die Uebermangansäure eine Oxydation, und zwar nicht nur der Wasserstoff desselben, wie bisher angenommen worden, sondern auch ein Theil seines Stickstoffs, welcher zu salpetriger Säure oxydirt wird. Fügt man im Ueberschuss Ammoniak zu wässriger Uebermangansäure, so scheidet sich aus dem Gemisch allmählich braunes Mangansuperoxydhydrat aus und ist bei gewöhnlicher Temperatur die Säure im Laufe von 4—6 Stunden gänzlich zersetzt, in der Siedhitze in wenigen Minuten, wie daran erkannt wird, dass das Gemisch filtrirt eine farblose Flüssigkeit liefert. Letztere mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, färbt den Jodkaliumkleister auf das Tiefste blau und bringt überhaupt alle die bekannten Reactionen eines Nitrites hervor, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks zu salpetriger Säure oxydirt wird.

Auf eine ganz gleiche Weise verhält sich auch eine wässrige Lösung des übermangansauren Kalis zum Ammoniak; bei gewöhnlicher Temperatur ist nach einigen Stunden die Uebermangansäure zersetzt und erhält man eine Flüssigkeit, welche salpetrigsaures Kali enthält, wie man schon aus der tiefen Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters ersieht, welche die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit verursacht. Der Rückstand, den letztere beim Verdampfen lässt, entbindet mit Schwefelsäure übergossen rothbraune Dämpfe, färbt Eisenvitriollösung braun und zerstört die mit etwas Schwefelsäure versetzte Indigolösung.

Die erwähnten Thatsachen zeigen, dass drei Sauerstoffäquivalente der Uebermangansäure oder ein Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxydes die beiden Be-

standtheile des Ammoniaks zu oxydiren vermögen, und dieselben somit gegen diese Verbindung wie der gewöhnliche unter den Berührungseinfluss des Platins oder Kupfers gestellte Sauerstoff sich verhalten.

6. Ueber den Einfluss des Platins auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

Bis jetzt ist meines Wissens hauptsächlich nur der Einfluss untersucht worden, welchen das Platin auf die chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt, und das Meiste, was wir hierüber wissen, verdanken wir den Untersuchungen Davy's, vorzugsweise aber den schönen Arbeiten des verstorbenen Döbereiner. Ich habe in der neuesten Zeit einige Thatsachen ermittelt, welche zeigen, dass das Platin in manchen Fällen auch auf den chemisch gebundenen Sauerstoff in der Weise einwirkt, dass es letztern entweder zu raschen Oxydationswirkungen bestimmt, welche unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit des Metalles nur langsam erfolgten, oder aus seinen chemischen Verbindungen frei macht.

Uebermangansäure oder Kalipermanganat. Färbt man verdünntes wässriges Ammoniak mittelst der einen oder andern der genannten Substanzen tiefroth, so vergehen in der Kälte mehrere Stunden bis die Uebermangansäure völlig zersetzt ist, d. h. das Gemisch seine rothe Färbung verloren hat, während sich dasselbe, wenn es mit einer gehörigen Menge Platinmohr geschüttelt wird, beinahe augenblicklich entfärbt unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung eines Nitrites: des salpetrigsauren Kalis bei Anwendung von Kalipermanganat, des salpetrigsauren Ammoniaks bei Anwendung von wässriger Uebermangansäure und überschüssigem Ammoniak. In einer frühern Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass die Uebermangansäure oder deren lösliche Salze für sich allein mit wässrigem Ammoniak Nitrit bilden, rasch in der Wärme, langsam in der Kälte.

Beifügen will ich hier noch, dass durch Uebermangansäure oder Kalipermanganat gerötheter Weingeist in

der Kälte nur allmählich sich entfärbt, sehr rasch aber beim Schütteln mit Platinmohr.

Chromsäure. Eine concentrirte Lösung dieser Säure vermag schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und daher den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister sofort zu bläuen. Diese Wirkung erfolgt jedoch nicht mehr augenblicklich, falls die Säurelösung einen gewissen Grad von Verdünnung hat, und findet um so langsamer statt, je ärmer die Lösung an Säure ist. Ein Raumtheil verdünnten Jodkaliumkleisters (aus einem Theil Jodkalium, zehn Theilen Stärke und tausend Theilen Wasser bestehend), mit einem Raumtheile hundertfach verdünnter Chromsäure vermischt, bläut sich beinahe noch augenblicklich, mit zweihundertfach verdünnter Säure in etwa zwei Minuten, und mit fünfhundertfach verdünnter in etwa einer halben Stunde; führt man aber in letzteres Gemenge Platinmohr ein, so folgt augenblickliche tiefste Bläuung.

Jodsäure. Die durch Indigotinctur gebläute wässrige Lösung der Jodsäure entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Schütteln mit einer gehörigen Menge von Platinmohr aber beinahe augenblicklich, d. h. gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wäre. In schwefelsäurehaltigem Wasser gelöstes Kalijodat wirkt in der Kälte ebenfalls nur allmählich zerstörend auf die damit vermischte Indigotinctur ein, thut diess aber unter dem Berührungseinflusse des Platinmohrs sehr rasch.

Chlorsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur zerstört die verdünnte chlorfreie Säure die damit vermischte Indigolösung nur äusserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Kalichloratlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Indigotinctur gebläut, ist bei gewöhnlicher Temperatur nach tagelangem Zusammenstehen noch nicht entfärbt, während sie unter dem Einflusse des Platinmohrs sich sofort entbläut. Alles Uebrige sonst gleich verhält sich die Ueberchlorsäure und das Kaliperchlorat wie die Chlorsäure und das Kalichlorat, mit dem Unterschiede jedoch, dass jene unter dem Einflusse des Platins etwas langsamer als diese wirken.

Bromsäure. Mit wässriger Bromsäure habe ich keine Versuche angestellt. Die schwefelsäurehaltige Kalibromatlösung entbläut nach meinen Erfahrungen die damit vermischte Indigotinctur in der Kälte zwar auch nicht augenblich, doch bewirkt sie die Zerstörung des Farbstoffes ungleich rascher, als diess die Jodate, Chlorate oder deren verdünnte Säuren thun. Bei Anwesenheit von Platinmohr erfolgt die Entbläuung augenblicklich.

Weitere Untersuchungen werden ohne Zweifel zeigen, dass es noch andere als die erwähnten Sauerstoffverbindungen giebt, auf welche das Platin in ähnlicher Weise wie auf die Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure u. s. w. einwirkt, d. h. welche so beschaffen sind, dass ein Theil ihres Sauerstoffes unter dem Berührungseinflusse des genannten Metalles viel rascher auf andere mit ihnen in Berührung gesetzte oxydirbare Materien überführt wird, als diess bei Abwesenheit des Platins geschehen würde, wenn auch alle übrigen Umstände: Temperatur, Verdünnungsgrad u. s. w. sonst gleich wären.

Salpetersäure. Bekanntlich lässt sich nicht allzu concentrirte Salpetersäure bis zum Sieden erhitzen und destilliren, ohne auch nur spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zu zerfallen; unter dem Einflusse des Platins verhält sich diess aber anders, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Da bei den zu erwähnenden Versuchen bisweilen nur sehr kleine Mengen von Untersalpetersäure zum Vorschein kommen, so will ich vorerst bemerken, dass die beste Art, deren Anwesenheit in der Salpetersäure zu ermitteln, folgende ist. Man versetzt die auf NO_4 zu prüfende Säure mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser und giesst sie in verdünnten Jodkaliumkleister; ist die Salpetersäure gänzlich frei von NO_4, so bleibt das Gemisch völlig farblos, während dasselbe im entgegengesetzten Falle sich augenblicklich bläut, und zwar schon sehr stark selbst bei nur äusserst kleinen Mengen vorhandener Untersalpetersäure. Versteht sich von selbst, dass das angewendetete Jodkalium vollkommen frei von Jodat sein muss.

Erhitzt man chemisch reine Salpetersäure (völlig frei von NO_4) von 1,35 in einer Retorte bis zum Sieden und destillirt man einen Theil derselben über, so lässt sich in dieser eben so wenig als in der rückständigen Säure auch nur die kleinste Spur von Untersalpetersäure mittelst des erwähnten Reagens nachweisen, zum Beweise, dass bei ihrem Siedepunkt eine solche Salpetersäure auch nicht einmal spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt wird!

Führt man aber in die gleiche Säure eine merkliche Menge Platinmohr ein, dieselbe bis zum Sieden erhitzend, so treten bald in der Retorte schon für das Auge deutlich bemerkbare Dämpfe von Untersalpetersäure auf und wird unter diesen Umständen eine Säure überdestillirt, welche mit Wasser verdünnt den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut.

Sonst alles Uebrige gleich, zersetzt sich die Salpetersäure um so reichlicher, je concentrirter sie ist, so dass z. B. aus einer Säure von 1,45 in der Siedhitze mehr NO_4 entbunden wird, als aus einer Säure von 1,35. Lässt man Salpetersäure von 1,48, welche keine Spur von NO_4 enthält, in völliger Dunkelheit und bei 0° etwa zwölf Stunden lang mit einer merklichen Menge Platinmohr zusammenstehen, so werden in ihr schon nachweisbare Mengen von NO_4 angetroffen, wie die tiefe Bläuung des Jodkaliumkleisters zeigt, welche diese mit Wasser gehörig verdünnte Säure verursacht; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Mengen um so grösser werden, je höher die Temperatur ist, der man die mit Platinmohr in Berührung stehende Säure aussetzt.

Wird chemisch reiner Kalisalpeter mit der drei- oder vierfachen Menge reinen Vitriolöles erhitzt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat und die flüssige Masse anfängt zu sieden, so enthalten die sich entwickelnden Säuredämpfe so wenig NO_4, dass sie farblos erscheinen; führt man aber unter diesen Umständen Platinmohr in die Flüssigkeit ein, so findet ein heftiges Aufschäumen statt unter Entbindung ziemlich reichlicher rothbrauner Dämpfe.

Da das Platin, wie in vielen Fällen, so namentlich auch mit Bezug auf die Salpetersäure ähnlich der Wärme wirkt und diese Wirksamkeit alles Uebrige sonst gleich, um so grösser wird, je geringer der Wassergehalt der Säure ist, so lässt sich vermuthen, dass der Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur die wasserfreie Salpetersäure mit Heftigkeit in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegen, d. h. die Verpuffung derselben verursachen würde.

Jodsäure. Eine schon ziemlich concentrirte wässrige Lösung dieser Säure kann bekanntlich bis zum Sieden erhitzt werden, ohne auch nur spurenweise in Jod und Sauerstoff zu zerfallen. Anders bei Anwesenheit von Platin. Erhitzt man eine solche Säurelösung in einem Probegläschen mit Platinmohr bis zum Sieden, so findet allerdings in einem sehr schwachen, doch aber noch nachweisbaren Grade eine Zersetzung der Jodsäure statt, wie diess schon der Geruch nach Jod andeutet, auf das Zweifelloseste aber an der Bläuung eines mit Stärkekleister getränkten und in das Versuchsglas gehaltenen Papierstreifens erkannt wird. Schwefelsäurehaltige Kalijodatlöstung lässt sich ebenfalls bis zum Sieden erhitzen, ohne dass hierbei eine Spur von Jod frei würde; was jedoch sofort bei Einführung von Platinmohr geschieht, wie diess die Färbung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens zeigt, den man in die aus der siedenden Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe hält.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass das Guajak für das Jod wenigstens eben so empfindlich ist, als die Stärke, wie daraus erhellt, dass mit frischer Guajaktinctur getränkte Papierstreifen schon durch die allerschwächsten Joddämpfe eben so rasch gebläut werden, als die von Stärkekleister durchdrungenen. Man kann daher in den letzterwähnten Versuchen zur Nachweisung entbundenen Jodes auch besagtes Harz anwenden, da unter diesen Umständen die Färbung des Guajaks nur durch Jod bewerkstelligt wird.

Uebermangansäure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Salpetersäure schon in der Kälte allmählich die

Zersetzung des in ihr gelösten Kalipermanganates bewerkstelligt und hierbei die Säure dieses Salzes in Mangansuperoxyd und Sauerstoff zerfällt. Färbt man kalte Salpetersäure von 1,35 mittelst übermangansauren Kalis tief roth, so erscheint sie erst nach einigen Stunden wieder farblos und hat sich braunes Mangansuperoxydhydrat ausgeschieden; wird aber die rothe Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Platinmohr geschüttelt, so erfolgt deren Entfärbung (Zersetzung der Uebermangansäure) beinahe augenblicklich. Bei erhöhter Temperatur entfärbt sich die durch das Permanganat geröthete Säure für sich allein eben so rasch, als diess beim Schütteln mit Platinmohr in der Kälte geschieht.

Was nun die Fähigkeit des Platins betrifft, in den oben angeführten Fällen die chemische Thätigkeit des chemisch gebundenen Sauerstoffes zu steigern, so hängt sie wahrscheinlich zusammen mit dem wohlbekannten Vermögen dieses Metalles, den freien gewöhnlichen Sauerstoff thätiger zu machen, als er es für sich allein ist. Haben aber diese beiden durch das Platin hervorgebrachten Wirkungen einerlei Ursache, so kann nach meinem Dafürhalten die Annahme, dass die erhöhte chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes auf einer durch das besagte Metall bewerkstelligten Verdichtung dieses Gases beruhe, kaum gegründet sein. Der in der Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure u. s. w. enthaltene Sauerstoff, welcher gemäss den oben gemachten Angaben unter dem Berührungseinflusse des Platinmohrs zu raschen Oxydationswirkungen bestimmt wird, bedarf der Verdichtung oder Entsagung nicht mehr: er ist ja in den vorhin genannten Säuren schon im verdichteten und nicht mehr im gasförmigen Zustande. Auch wird man kaum annehmen wollen, dass das Platin auf irgend eine physikalische Weise besagten Säuren erst Sauerstoff enziehe und dann denselben noch mehr verdichte, um ihn nachher auf das Ammoniak, Indigoblau, Jodkalium u. s. w. überzutragen. Am allerunstatthaftesten dürfte aber die Annahme sein, dass das Platin auf Kosten der erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen sich oxydire und das Oxyd dieses Metalles

das oxydirende Agens sei, in welcher Weise Herr de la Rive die Oxydationserscheinungen zu erklären sucht, die der gewöhnliche freie Sauerstoff unter der Mitwirkung des Platins so leicht zu verursachen im Stande ist.

Wie das Platin chemisch erregend sowohl auf den freien gewöhnlichen — als in gegebenen Fällen auch auf den gebundenen Sauerstoff einwirkt, lässt sich meines Bedünkens dermalen noch nicht einsehen; es ist aber für den Fortschritt der Wissenschaft sicherlich zuträglicher, sich unserer Unwissenheit über die Ursache von Erscheinungen klar bewusst zu sein, als über dieselben voreilige oder ungegründete Erklärungen aufzustellen; denn eben ein solches Bewusstsein stachelt zur weitern Erforschung der unerklärten Phänomene an und wird dadurch zur Mutter wirklichen Wissens.

Das zuletzt erwähnte Verhalten des Platins zur Salpetersäure, Jodsäure und Uebermangansäure scheint mir sehr ähnlich demjenigen des gleichen Metalles zum Wasserstoffsuperoxyd zu sein: in allen diesen Fällen wird unter dem Berührungseinflusse des Platins chemisch gebundener Sauerstoff in Freiheit gesetzt, ohne dass das Metall stofflich sich irgend wie an diesen Zersetzungen betheiligte, wie einfach daraus erhellt, dass es nach vollbrachter chemischer Arbeit immer noch das ist, was es vorher gewesen. Es liegt desshalb auch die Vermuthung sehr nahe, dass alle die erwähnten Zersetzungserscheinungen durch die gleiche Ursache hervorgerufen werden.

Nach meinem Dafürhalten beruhen dieselben zunächst auf einer Zustandsveränderung (Allotropie) des in den besagten Verbindungen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes: es wird $\overset{o}{O}$ in O übergeführt, welches O eben so wenig mit HO, als mit J, NO_4 oder MnO_2 verbunden bleiben kann, wesshalb das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff, die Salpetersäure in NO_4 und gewöhnlichen Sauerstoff u. s. w. zerfällt. Wie aber das Platin die Umwandlung des chemisch gebundenen $\overset{o}{O}$ in O bewerkstelligt, vermögen wir freilich dermalen eben so wenig zu sagen, als wir wissen, in welcher Weise die

Wärme $\overset{o}{O}$ in O, oder die Elektricität wie auch der Phosphor O in $\overset{o}{O}$ überführt.

7. Ueber den Einfluss des Eisens und seiner Oxydulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

Chromsäure. Wie weiter oben bemerkt, bläut die fünfhundertfach mit Wasser verdünnte Chromsäure den zu gleichen Raumtheilen mit ihr vermischten und im Voranstehenden erwähnten verdünnten Jodkaliumkleister nur langsam, wohl aber augenblicklich beim Zusammenschütteln mit feinem Eisenpulver. Eben so wirksam verhalten sich die Oxydulsalzlösungen dieses Metalles, wie daraus erhellt, dass ein aus verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister bestehendes Gemenge beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort auf das Tiefste gebläut wird.

Da meinen frühern Mittheilungen gemäss die Blutkörperchen in manchen Fällen gerade so wie die Eisenoxydulsalze wirken, so erwartete ich, dass jene wie diese unser Gemenge ebenfalls und zwar augenblicklich bläuen würden. Dem ist aber nicht so: die Blutkörperchen lassen das Gemisch nicht nur ungebläut, sondern, wenn in gehöriger Menge angewendet, verhindern es sogar, dass Platinmohr, Eisen oder Vitriollösung diese Wirkung hervorbringen. Wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, liegt der nächste Grund dieses auffallenden negativen Verhaltens in der ausserordentlich starken Neigung der Blutkörperchen, einen Theil des Sauerstoffes der selbst noch so stark verdünnten Chromsäure sich anzueignen, in Folge dessen sie (durch Oxydation) zerstört werden; wesshalb dieselben auch beim Vermischen mit der jodkaliumkleisterhaltigen Chromsäure sofort den übertragbaren Sauerstoff dieser Verbindung für sich allein in Beschlag nehmen, während dagegen die Eisenoxydulsalze einen Theil dieses Sauerstoffes dem Jodkalium überlassen. Es wirken mit andern Worten die Blutkörperchen rascher desoxydirend auf die verdünnte Chromsäure ein, als diess die Eisenoxydulsalze thun, aus welchem Grunde der über-

tragbare Sauerstoff von CrO_3 nicht zwischen jenen und dem Jodkalium sich so theilen kann, wie diess zwischen den Eisenoxydulsalzen und KJ geschieht, wesshalb sich auch aus letzterem bei Anwendung von Blutkörperchen kein Jod abscheidet.

Chlorsäure. Verdünnte reine (von Chlor freie) Chlorsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zerstörend auf die Indigolösung ein, schüttelt man aber diese durch Indigotinctur gefärbte Säure mit Eisenfeile oder fügt man derselben einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so erfolgt die Entbläuung der Flüssigkeit beinahe augenblicklich.

Verdünnter Jodkaliumkleister wird durch die verdünnte reine Chlorsäure nicht gebläut, wohl aber sofort unter dem Einflusse des metallischen Eisens oder eines Eisenoxydulsalzes. Verdünnter Jodkaliumkleister lässt sich auch mit schwefelsäurehaltiger Kalichloratlösung vermischen, ohne gebläut zu werden, wird aber das Gemenge mit Eisenfeile geschüttelt oder mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung versetzt, so erfolgt augenblicklich eine tiefe Bläuung. Ueberchlorsäure und Perchlorate verhalten sich wie die Chlorsäure und Chlorate, es wirken jedoch jene merklich langsamer als diese.

Es lässt sich nun fragen, wesshalb bei Gegenwart von Eisen oder seiner Oxydulsalze die verdünnte Chromsäure auf das Jodkalium, oder die Chlorsäure auf das gelöste Indigoblau rascher oxydirend einwirke, als diess bei Abwesenheit der besagten Substanzen geschieht. Da das genannte Metall wie auch dessen Oxydulsalze sehr begierig sind, Sauerstoff aufzunehmen, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, dass das in Oxydation begriffene Eisen oder Oxydulsalz es sei, welches auch die metallische Grundlage des Jodkaliums oder des Indigoblau bestimme, einen Theil des in der Chromsäure oder Chlorsäure enthaltenen Sauerstoffes sich anzueignen, dass wir somit in den fraglichen Wirkungen Fälle von Uebertragung der chemischen Thätigkeit eines Körpers auf einen andern hätten. Die Thatsache jedoch, dass der Platinmohr das Gemisch von verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister

eben so gut bläut oder die durch Indigolösung gebläute Chlorsäure entfärbt, als diess das Eisen oder dessen Oxydulsalze thun, scheint es mir noch zweifelhaft zu machen, dass in dem Oxydationsacte der letzgenannten Materien die nächste Ursache der besprochenen Wirkungen liege; denn wenn das Platin, ohne dabei selbst auch nur spurenweise oxydirt zu werden, die Chromsäure oder Chlorsäure bestimmen kann, rasch oxydirend auf das Jodkalium oder Indigoblau einzuwirken, so muss es wenigstens als möglich erscheinen, dass auch das Eisen und dessen Oxydulsalze nach Art des Platins wirken, d. h. unabhängig von ihrer eigenen Oxydation den Sauerstoff der besagten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen, und dass diese ihre eigene Oxydation eben so gut als diejenige des Kaliums, des Jodmetalles oder des Indigoblaues nur die Folge einer diesen Reactionen vorausgegangenen Einwirkung des Eisens oder seiner Oxydulsalze wäre.

X.

Ueber die Gegenwart des activen Sauerstoffs in der Atmosphäre.

Von

A. Houzeau.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 2.) p. 89.)

Der Beweis für die Existenz von activem Sauerstoff in der Atmosphäre scheint sich nach meiner Ansicht auf folgende Thatsachen zu stützen:

1) Neutrales in reinem Wasser gelöstes Jodkalium wird alkalisch, wenn man es lange genug, bei Abhaltung des Sonnenlichtes und des Regens, der freien Landluft aussetzt.

2) Destillirtes Wasser bleibt in derselben Zeit und denselben Einflüssen ausgesetzt neutral.

Die unter 1) beobachtete alkalische Reaction rührt also nicht von ammoniakalischen Dünsten und alkalischem in der Luft schwebenden Staub her, welche das Jodkalium zersetzen könnten.

3) Eine Lösung von neutralem Jodkalium wird in derselben Zeit nicht alkalisch, wenn sie bei abgehaltener Sonne der Luft eines geschlossenen und unbewohnten Raumes ausgesetzt wird.

Es beweist diess, dass die unter 1) eintretende alkalische Reaction nicht bedingt wird durch die Anwendung des destillirten Wassers oder eine Einwirkung des Wassers oder des Jodürs selbst auf das Gefäss, in welchem es enthalten ist, oder auf die Bestandtheile der Atmosphäre, Stickstoff, gewöhnlicher Sauerstoff, Kohlensäure etc.

4) Dieselbe Lösung von neutralem Jodkalium wird nicht alkalisch, wenn man sie mit dem aus der Luft auf eine Schale abgesetzten Staub gemischt hat, und sie nun von Neuem dieselbe Zeit und bei Abhaltung der Sonne mit der Luft eines geschlossenen und unbewohnten Raumes in Berührung lässt.

Die beobachtete alkalische Beschaffenheit ist also nicht durch Wirkung des in der Atmosphäre befindlichen organischen Staubes auf das Jodkalium hervorgebracht.

5) Sehr empfindliches blaues oder geröthetes Lakmuspapier zeigte bei abgehaltener Sonne auf die zum Versuch angewendeten Schalen gelegt niemals die Anwesenheit einer Säure oder eines Alkalis in der Atmosphäre an; sie entfärbten sich im Gegentheil in der freien Luft, während sie ihre Farbe in abgeschlossener Luft behielten.

Es wird dadurch die Beobachtung 2) über Abwesenheit alkalischer oder saurer Körper in der Luft bestätigt *). Ausserdem zeigen diese Versuche, dass zwischen der Zersetzung der Pflanzenfarben und dem Erscheinen der alkalischen Reaction des Jodkaliums eine merkwürdige Beziehung stattfindet, oder besser gesagt,

*) Die Luft kann jedoch bald alkalische bald saure Eigenschaften besitzen, ich beobachtete diess an der Schicht, welche auf der Erde aufliegt.

dass das entfärbende Agens, und das, welches die alkalische Beschaffenheit des Jodkaliums hervorruft, ohne selbst ein Alkali zu sein, Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften haben.

6) Kohlensäure macht bei Gegenwart von Luft das neutrale Jodkalium nicht alkalisch, wie es z. B. unter gewissen Umständen die Essigsäure thut; denn eine Jodkaliumlösung, wie sie zu den vorstehenden Versuchen benutzt wurde, blieb neutral als sie während 1½ Monate mit einer Luft in Berührung war, welche 4 p. C. Kohlensäure enthielt, die durch Glühen von doppelt kohlensaurem Natron bereitet worden war.

Das Jodkalium war also in Berührung mit der freien Luft bei Versuch 1) nicht durch die atmosphärische Kohlensäure alkalisch geworden.

7) Das der freien Luft ausgesetzt gewesene Jodkalium enthielt weniger Jod und dieser Verlust entsprach fast der unter 1) angegebenen alkalischen Beschaffenheit d. h. einer Bildung von Kali, welche dieser nahezu äquivalent ist. Das so veränderte Jodkalium verlor übrigens seine alkalische Reaction nicht durch Erhitzen, wie es ein ammoniakalisches Wasser thun würde.

Schlussfolgerung. Da nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft von allen Körpern, welche bei + 30° bestehen können, nur der active Sauerstoff die Fähigkeit zeigt das Jodkalium unter Bildung von Kali zu zersetzen und unter denselben Umständen, die Wärme, der gewöhnliche Sauerstoff oder natürliche oxydirende Körper diese Fähigkeit bei Abwesenheit von Säuren und dem Sonnenlichte nicht besitzen, so kann man annehmen, dass die Eigenschaft der freien Luft neutrales Jodkalium alkalisch zu machen durch einen Gehalt an activem Sauerstoff bedingt wird. Es wird diese Ansicht bestätigt durch die rasche Entfärbung des Lakmuspapiers an freier Luft, indem der active Sauerstoff wie das Chlor ein kräftiges Entfärbungsmittel ist. Die beschriebenen Versuche wurden in der Zeit vom 9. Juli bis 9. August 1856 in der Gegend von Montmorency gemacht. Ich sammelte die Luft 4 Meter

über dem Boden und wiederholte die Versuche im October zu Laqueue auf dem Plateau von la Brie.

In einer spätern Arbeit werde ich angeben, welche wichtige Rolle der active atmosphärische Sauerstoff bei den Erscheinungen der Nitrification spielt. Ohne allen Zweifel rühren von diesen, wenigstens zum Theil, die Anomalien her, welche in letzterer Zeit Cloëz, de Luca und Boussingault hinsichtlich des Gehalts der Luft an Nitraten beobachtet haben. Schönbein hat gezeigt, dass der Stickstoff der Atmosphäre unter dem Einfluss von Ozon und einer alkalischen Base in ein Nitrat übergehen kann; ich habe andererseits gefunden, dass das freie oder das kohlensaure Ammoniak gleichfalls durch Ozon und bei Abwesenheit von Stickstoffgas, eine nicht weniger auffallende Nitrification erleidet. Es wird also künftighin bei Untersuchungen über die Quelle der in der Natur vorkommenden Nitrate vorzüglich auf das Ammoniak und den activen Sauerstoff Rücksicht zu nehmen sein.

XI.

Ueber einen eigenthümlichen Fall, in welchem Baryterde durch Schwefelsäure nicht oder doch nicht vollständig gefällt wird.

Von

Th. Scheerer.

Der im Handel vorkommende Borax pflegt durch kleine Mengen von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium verunreinigt zu sein; und auch im geschmolzenen Borax (Boraxglas) lassen sich diese Beimengungen nachweisen. Eine gleiche Verunreinigung zeigt das (bei Löthrohr-Versuchen angewendete) sogenannte Phosphorsalz, phosphorsaures Natron-Ammoniak; wird dasselbe aber geschmolzen, so lässt sich in dem zurückbleibenden meta-

phosphorsauren Natron, $\dot{N}a^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$, wohl noch Chlor, aber durch eine Baryterde-Solution keine Schwefelsäure mehr entdecken.

Es erschien mir nun unwahrscheinlich, dass, während ein kleiner Schwefelsäuregehalt aus schmelzendem borsauren Natron *nicht* ausgetrieben wird, ein ähnlicher Schwefelsäuregehalt aus schmelzendem metaphosphorsauren Natron ausgetrieben werde. Ich kam daher auf die Vermuthung, dass auch letzteres noch Schwefelsäure enthalte, dass aber die Gegenwart der Metaphosphorsäure die Fällung der Schwefelsäure durch eine Baryterde-Solution beeinträchtige. Diess hat sich bestätigt.

Setzt man zu einer Auflösung von metaphosphorsaurem Natron eine grössere Menge verdünnte Salzsäure und darauf Chlorbaryum-Solution — welche man tropfenweise und unter Umrühren hinzufügt, damit sich der anfangs entstehende Niederschlag von metaphosphorsaurem Baryt in einem hinreichenden Ueberschuss an Salzsäure und Wasser wieder auflöst — und giesst dann in die vollkommen klare Lösung stark verdünnte Schwefelsäure, so entsteht kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach mehrstündigem, mitunter erst nach tagelangem Stehen, fängt die Flüssigkeit an, sich zu trüben; wird sie dagegen gekocht, so hat diess die Bildung eines mehr oder weniger starken weissen Niederschlages zur Folge.

Durch Wiederholungen dieses Versuchs überzeugte ich mich, dass es beim Hervorrufen dieser paradoxen Erscheinung auf die Verdünnungsverhältnisse ankommt. Ist die Schwefelsäure nicht hinreichend verdünnt, oder setzt man ein sehr grosses Uebermaass verdünnter Schwefelsäure hinzu, so wird dadurch die Bildung jenes weissen Niederschlags beschleunigt; aber doch scheidet sich derselbe meist nur allmählich aus, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit fährt fort sich zu trüben. Auch pflegt der Niederschlag nicht das gewöhnliche Ansehn des aus Solutionen präcipitirten schwefelsauren Baryts zu haben, sondern sich zum Theil an den Wänden des Glases in mikroskopisch kleinen Krystallen abzusetzen.

Weder mit gewöhnlicher — dreibasischer — Phosphorsäure noch mit Pyrophosphorsäure konnten ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden.

Es war nun von Interesse, sowohl hinsichtlich jener Verdünnungsverhältnisse, wie über die chemische Beschaffenheit des eigenthümlichen Niederschlages, etwas Näheres zu ermitteln. Diess unternahm mein Assistent, Herr Dr. Rube, indem er die folgenden Versuche anstellte.

Die hierzu angewendeten Solutionen besassen Concentrationsgrade, wie sie in der folgenden Zusammenstellung angegeben sind. C. C. bezeichnet einen Cubikcentimeter.

A. Solution von metaphosphors. Natron.	B. Verdünnte Salzsäure.	C. Solution von Chlorbaryum.	D. Verdünnte Schwefelsäure.
In 100 C. C.	In 100 C. C.	In 100 C. C.	In 100 C. C.
Bei der ersten Versuchsreihe.			
10 Gr. $\dot{Na}\cdot\dddot{P}$	8 C. C. concentrirte Salzsäure.	10,50 Gr. BaCl	6,32 Gr. $\dddot{S}\dot{H}$.
Bei der zweiten Versuchsreihe.			
Desgleichen.	Desgleichen.	19,96 Gr. BaCl.	26,94 Gr. $\dddot{S}\dot{H}$.

Um die Resultate der verschiedenen Versuche möglichst übersichtlich und leicht mit einander vergleichbar zu machen, wurden dieselben tabellarisch zusammengestellt. Mit A, B, C und D sind die eben angeführten Solutionen von den angegebenen Concentrationsverhältnissen bezeichnet.

Erste Versuchsreihe.

Nummer d. Versuchs.	Angewendete Menge der Solutionen. A.	B.	B.	D.	Niederschlag v. $\dot{Ba}\dddot{S}$, welcher hiernach hätte entsteh. sollen.	Wirklich entstandener Niederschlag nach 24 Stunden.	nach 48 Stunden.
	C. C.	C. C.	C. C.	C. C.	Grm.	Grm.	Grm.
1.	10	300	2,5	2,5	0,295	Spur von Trübung.	Stärkere Trübung.
2.	10	300	5	5	0,589	0,038	0,175
3.	15	300	5	5	0,589	0,146	0,337
4.	5	300	5	5	0,589	0,269	0,482

Aus der Vergleichung des Versuchs 2 mit den Versuchen 4 und 3 ergiebt sich, dass hier die Menge des Niederschlags nicht nur bei der Verminderung des phos-

phorsauren Natrons, sondern auch bei der Vermehrung desselben zunimmt. Jedoch haben alle diese Niederschläge eine verschiedene chemische Zusammensetzung, und die darin enthaltenen Mengen der Baryterde verhalten sich nicht wie die Gewichte der Niederschläge. Die beim Versuche 1 entstandenen Trübungen waren zu gering, um sie quantitativ genau zu bestimmen.

Zweite Versuchsreihe.

Nummer d. Vers.	Angewendete Menge der Solutionen.				Niederschlag von $\dot{Ba}\dddot{S}$, welcher hiernach hätte entstehen sollen.	Wirklich entstandener Niederschlag nach 24 St.
	A.	B.	C.	D.		
	C. C.	C. C.	C. C.	C. C.	Grm.	Grm.
5.	20	300	5	5	1,119	0,976
6.	25	300	5	5	1,119	0,622
7.	30	300	5	20	1,119	0,781

Bei der näheren Untersuchung der Niederschläge beider Versuchsreihen fand Herr Dr. Rube, dass dieselben sämmtlich nicht bloss schwefelsauren, sondern auch phosphorsauren Baryt enthielten. Die Menge der Phosphorsäure variirte in einigen derselben zwischen 6 p. C. und 14 p. C.

Es lag nicht die Absicht vor, die quantitative Seite dieses eigenthümlichen Verhaltens der Schwefelsäure bei Gegenwart von Metaphosphorsäure genau zu erforschen — wobei jedenfalls auch die Temperaturen der Solutionen hätten in Berücksichtigung kommen müssen — sondern nur die Thatsache anschaulich zu machen, dass in diesem Fall die gewohnte Unfehlbarkeit der gegenseitigen Fällung von Baryterde und Schwefelsäure eine Ausnahme erleidet.

Nach Dr. Rube's Versuchen zeigen Strontianerde und — was weniger befremden kann — Kalkerde dasselbe Verhalten zur Metaphosphorsäure wie Baryterde; auch überzeugte sich derselbe, dass metaphosphorsaures Natron in ganz ähnlicher Weise die Ausfällung der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mittelst kohlensauren Ammoniaks beeinträchtigt.

XII.
Notizen.

1) *Ueber das Phtalamin, ein neues Alkaloid aus dem Naphtalin.*

Von P. Schützenberger und E. Wilm.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 82.)

Béchamp hat neuerlich gezeigt, dass man das Naphtilamin durch Reduction aus dem Nitronaphtalin mittelst essigsauren Eisenoxyduls oder eines Gemenges von Eisenfeile und Essigsäure erhalten kann.

Wir haben Gelegenheit gehabt, mittelst dieser Reaction grosse Mengen dieses Alkaloids darzustellen und uns von der grossen Einfachheit des Verfahrens überzeugt.

Indem wir einige Derivate des auf solche Weise dargestellten Naphtilamins untersuchten erhielten wir mit der Theorie so wenig übereinstimmende Resultate, dass wir annehmen mussten, es sei das Produkt dieser Reaction ein Gemenge aus Naphtilamin und einer anderen Base. Wirklich erhielten wir durch Behandlung des rohen Produkts (von der ersten Destillation herrührend) mit Schwefelsäure zwei hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser verschiedene Sulfate, die alle beide in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren.

Das weniger lösliche Sulfat gab:

Krystallwasser	8,65
Kohlenstoff	62,3
Wasserstoff	5,3
Schwefelsäure	20,8

Diese Zahlen führen zur Formel des *schwefelsauren Naphtilamins*:

$$C_{20}H_9N(SO_3, HO) + 2HO.$$

Das löslichere Sulfat gab:

Krystallwasser bei 140° weggehend: 8,06 — 8,15 p. C.

0,2575 der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,455 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

0,325 trockne Substanz gaben 0,162 Platin aus Platinsalmiak, entsprechend 7,05 p. C. Stickstoff.

100 Theile enthielten 19,8 p. C. Schwefelsäure.

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$C_{16}H_9NO_4, SO_3, HO + 2HO,$$

welche erfordert:

Kohlenstoff	48,00	48,19
Wasserstoff	5,00	5,22
Stickstoff	7,00	7,05
Schwefelsäure	20,00	19,8
Krystallwasser	8,2	8,06—8,15

Die Base fällt aus dem schwefelsauren Salze durch Ammoniak in Form öliger Tröpfchen, welche etwas schwerer als Wasser sind. Sie schmeckt wie das Naphtilamin, ihre Salze röthen sich aber nicht so leicht an der Luft. Wir wollen sie *Phtalamin* nennen.

Diese Analysen sind bestätigt durch die des Aethylderivats, welches man durch Erhitzen einer Lösung von Phtalamin in Jodäthyl auf 100° erhält. Nach Verlauf von einigen Minuten verwandelt sich die Flüssigkeit in eine Masse blättriger Krystalle von Aethylphtalaminjodür, das man durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol reinigen kann. Diese Verbindung wird im feuchten Zustande an der Luft grün, sie enthält aber kein Wasser.

Die Analyse gab:

Kohlenstoff	39,42
Wasserstoff	4,5
Jod	40,8

Die Formel $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_4J$ erfordert:

Kohlenstoff	39,0
Wasserstoff	4,5
Jod	41,1

Die äthylirte Base ist, durch Ammoniak abgeschieden, flüssig und ölig, flüchtig bei 300° wie Phtalamin, veränderlich an der Luft und von brennendem Geschmack.

---

2) *Als Brennmaterial zu Löthrohrversuchen*

schlägt F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 21) *p.* 903) vor, ein Gemisch von Alkohol und Terpentinöl anzuwen-

den*). Es kann in den gewöhnlichen Lampen gebrannt werden, giebt bei Anwendung des Löthrohrs eine grössere Hitze und brennt mit leuchtender Flamme ohne Verbreitung eines unangenehmen Geruches.

Das Gemenge besteht aus 6 Vol. Alkohol von 85° und 1 Vol. Terpentinöl, dem einige Tropfen Aether zugesetzt ist; wo es wohlfeiler ist Holzgeist anzuwenden, nimmt man 4 Vol. von diesem. Die Flüssigkeit muss vollkommen klar sein, da ungelöstes Terpentinöl ein Russen der Flamme verursachen würde. In einer solchen Flamme konnte mit dem Löthrohr ein Platindraht von $\frac{2}{10}$ Mm. Durchmesser an seinen Enden geschmolzen werden, ebenso ein Eisendraht von $\frac{3}{10}$ Mm. Stärke, zu einer Kugel von 2 Mm. Durchmesser.

P. Schmidt hat im Laboratorium des Verf. auf gleiche Weise in einem Kohlengrübchen 4,6 Grm. Kupfer und 23,5 Grm. Silber geschmolzen und 5 Grm. silberhaltiges Blei abgetrieben.

Bei etwas Uebung kann man 2—3 Grm. Kupfer und 15 Grm. Silber schmelzen und 3 Grm. Blei cupelliren. Alle Löthrohrversuche sind mit diesem Mittel leichter auszuführen, denn in dieser Flamme schmilzt das kohlensaure Natron eben so leicht wie das Cyankalium in der Alkoholflamme. Auch ist die Reductionsflamme hierbei sehr scharf abgegrenzt und gut zu erkennen.

---

3) *Neuer Fall einer Vergiftung durch Einathmung von Terpentinöldämpfen.*

Dr. Favrot hat einen derartigen Vergiftungsfall beobachtet, welcher durch den Aufenthalt in einem frisch gemalten Zimmer entstanden war und Marchal de Calvi darüber folgende näheren Mittheilungen gemacht (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 21) *p.* 886):

Mlle. H., von guter Constitution und nervös-sanguini-

---

*) wie im hiesigen Laboratorium bereits seit längeren Jahren geschieht. E.

schem Temperament, war seit einigen Tagen von einem acuten Gelenkrheumatismus genesen als sie die Thüren und Fenster ihres Zimmers mit gewöhnlicher Oelfarbe (Bleiweiss, Mohnöl und Terpentinöl) hatte anstreichen lassen. Ihr Schlafzimmer ist geräumig, luftig und hat zwei Thüren und zwei Fenster. An dem Tage wo im Zimmer gemalt wurde kam sie durch einen Ausgang etwas ermüdet nach Hause und legte sich zeitig zu Bett, erwachte aber nach kaum dreistündigem Schlafe und fühlte sich sehr unwohl. Sie hatte noch Kraft Dr. Favrot rufen zu lassen. Dieser fand sie in folgendem Zustande: das Gesicht blass, eingefallen, die Augen tiefliegend mit schwarzen Rändern umgeben, die Stimme schwach; sie war ganz entkräftet, die Gliedmaassen beim Aufheben wieder zurückfallend. Heftige Schmerzen in den Gelenken, fortwährend und am heftigsten im Unterleib, so dass sich die Kranke zusammenkrümmte, wiederholte Uebelkeiten. Athem kurz und ängstlich, Puls fadenförmig, kaum merkbar, kalter klebriger Schweiss über den ganzen Körper.

Nach diesen Symptomen hätte man glauben können, die Kranke sei von der Cholera befallen, wenn nicht der charakteristische Geruch in dem Zimmer, welcher Dr. Favrot bis zum andern Tag Kopfschmerz verursachte, auf eine andere Ursache hingedeutet hätte.

Die Kranke wurde sogleich in ein benachbartes Haus gebracht und ihr dort sehr warmer Chamillenthee mit Branntwein gereicht, dann ein Getränk mit Zimmttinctur verordnet und Senfteig aufgelegt, so wie im Bette eine Dampfdouche gegeben.

Trotz dieser Behandlung blieb Mlle. H. während 36 Stunden in einem bedenklichen Zustande und konnte sich erst nach 8 Tagen wieder aufrecht erhalten. Gegenwärtig ist sie vollkommen wieder hergestellt.

---

4) *Reinigung des Olivenöls mittelst Schwefelkohlenstoff.*

Loutsoudie hat Dumas (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 2) *p.* 108) brieflich mitgetheilt, dass er gelungene Versuche gemacht hat, den Schwefelkohlenstoff zur directen Extraction des Olivenöls, so wie zu dessen Reinigung zu benutzen. Er bedient sich eines vorsichtig durch essigsaures Bleioxyd gereinigten Schwefelkohlenstoffs. Das so gereinigte Oel besitzt eine schöne Farbe und seinen gewöhnlichen Geschmack.

---

5) *Arsenikgehalt verschiedener Messingsorten.*

A. Loir hat verschiedene käufliche Messingsorten untersucht und fast in allen Arsenik nachweisen können. (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 3) *p.* 126.)

Er macht darauf aufmerksam, dass diese Thatsache bei gerichtlichen Untersuchungen von Leichen etc. von Wichtigkeit sein kann, indem man in manchen Gegenden die Sitte hat, in den Sarg Medaillen mit einzuschliessen und diese, da sie häufig aus Messing gefertigt sind, mit der Zeit durch die Fäulnissprodukte angegriffen werden und sich alsdann mit den menschlichen Ueberresten mischen können.

Untersuchte Proben:	Angewendet wurde:	Länge des Arsenikrings.
Eine Medaille	1,15 Grm.	3 Cm.
Eine andere Medaille	1,73 „	5 „
„ „ „	2,65 „	4 „
„ „ „	2,70 „	4,5 „
Draht	3,00 „	Sehr schwach. Ring.
Acht Stecknadeln (kleine)	0,45 „	3 Cm.
Messing für Drechsler	2,50 „	3 „
„ „ Schmucksachen	3,00 „	Keine Spur.
„ „ „	5,00 „	„ „
Rauschgold	5,00 „	„ „

---

6) *Ueber das Strychnin.*

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 79.)

Wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Strychnin und salpetrigsaurem Kali (geglühter Salpeter) in wässriger Lösung kocht, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen unter Entwickelung von Stickstoffgas ein. Nach beendigter Reaction giebt die gelbliche Flüssigkeit mit Ammoniak einen flockigen hellgelben Niederschlag.

Der gewaschene Niederschlag wurde in kochendem Alkohol gelöst, in der Lösung bildeten sich nach dem Erkalten sehr schöne und ziemlich grosse durchsichtige Krystalle; sie hatten eine schöne orangegelbe Farbe und schienen gerade Prismen mit rectangulärer Base und abgestumpften Kanten zu sein. Die alkoholische Mutterlauge gab nach dem Concentriren aufs Neue orangerothe Krystalle von dunklerer Farbe als die ersten.

Diese zwei Körper sind zwei neue Alkaloïde und verschiedene Oxydationsstufen des Strychnins.

Die rothe Base ist höher oxydirt als die orangegefärbte; sie sind beide unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (die rothe Base mehr als die andere) und unlöslich in Aether. Sie enthalten kein Krystallwasser, zersetzen sich bei 300°, schmelzen beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennen mit leuchtender Flamme. Ihr Geschmack ist bitter, aber schwächer als der des Strychnins.

0,1935 Grm. der orangegefärbten Base gaben nach dem Trocknen bei 250°, wobei sie nichts mehr verloren, 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,123 Wasser, in 100 Th.:

Kohlenstoff	62,5
Wasserstoff	7,06
Die Subst. enthielt Stickstoff	7,05

welche Zahlen zu der Formel führen:

$$C_{42}H_{28}N_2O_{12} = \underbrace{C_{42}H_{22}N_2O_4}_{\text{Strychnin.}} + 6HO + O_2.$$

Die in 100 Theilen erfordert:

	Kohlenstoff	62,37
	Wasserstoff	6,93
	Stickstoff	6,93
100 Th. Platindoppelsalz gaben	Platin	16,10

Die Formel $C_{42}H_{28}N_2O_{12}ClHCl_2Pt$ erfordert 16,2 p. C. Platin.

Man kann diese Base *Oxystrychnin* nennen.

0,201 Grm. der rothen Base gaben 0,4405 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

100 Th. enthielten 6,52 p. C. Stickstoff, so dass also ihre Zusammensetzung in 100 Th. folgende ist:

C	59,76
H	6,85
N	6,52

entsprechend der Formel

$$C_{42}H_{28}N_2O_{14} = C_{42}H_{22}N_2O_4 + 6HO + O_4,$$

welche folgende procentige Zusammensetzung ergiebt:

C	60,0
H	6,6
N	6,6

Das Platinsalz gab 15,65 p. C. Platin, die Formel verlangt 15,8 p. C.

Dieses Alkaloid enthält also 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Oxystrychnin, ich will es *Bioxystrychnin* nennen.

Aus einer grossen Zahl von Analysen, welche ich von Strychnin gemacht habe, glaube ich, weil sie nicht mit denen anderer Chemiker übereinstimmen, schliessen zu können, dass das Strychnin keine constante Zusammensetzung hat.

Regnault's Analysen und die meinigen, mit octaëdrischem Strychnin gemacht, führen zur Formel

$$C_{40}H_{22}N_2O_4.$$

Das gewöhnlichere Strychnin hat aber nach zahlreichen Analysen die Formel:

$$C_{42}H_{22}N_2O_4.$$

Endlich hat Gerhardt mehrere Analysen des Chloroplatinats gemacht, welche nach der angenommenen Formel 1 p. C. Kohlenstoff zu viel und 0,5 p. C. Stickstoff zu

wenig geben, mit folgender Formel aber vollkommen übereinstimmen:

$$C_{44}H_{22}N_2O_4.$$

Diess macht es aber sehr wahrscheinlich, dass von dem Strychnin dasselbe gilt, was ich schon früher von andern Basen angegeben habe.

---

7) *Ueber das Chinin.*

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 81.)

Kocht man schwefelsaures Chinin mit wässriger Lösung von salpetrigsaurem Kali, so entwickelt sich sehr lebhaft Stickstoffgas; die erkaltete Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen körnig krystallinischen weissen Niederschlag. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedampft wobei ein durchscheinender harzartiger Rückstand blieb, der sich bei Gegenwart von Wasser ziemlich rasch in kleine krystallinische Körner umwandelte, die viel Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen bei 100° in ihrem Wasser, verlieren dasselbe bei 130° und verwandeln sich dabei in eine harzartige, farblose Masse, welche noch bei 140° fest bleibt.

0,2478 Grm. der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0,639 Kohlensäure und 0,165 Wasser oder

	Kohlenstoff	70,32	p. C.
	Wasserstoff	7,4	„
100 Th. gaben	Stickstoff	6,36	„

entsprechend der Formel:

$$C_{40}H_{24}NO_6 = \underbrace{C_{40}H_{24}NO_4}_{\text{Chinin.}} + 2O.$$

Die neue Substanz ist daher *Oxychinin.*

100 Th. des Platindoppelsalzes gaben 25,90 p. C. Platin, die Formel

$$C_{46}H_{24}N_2O_6 2(ClH, PtCl_2)$$

erfordert 25,95 p. C. Platin.

Diese Base hat also dieselbe Sättigungscapacität wie das Chinin, was ich auch bei allen übrigen oxydirten Alkaloiden beobachtet habe. Sie ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und schmeckt viel weniger bitter als das Chinin. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften nähert sie sich dem von mir beschriebenen Hydrat des Chinins (s. dies. Journ. LXXIV, 227) mit der Ausnahme, dass das Oxychinin krystallisirbar ist.

Das *Igasurin*, $C_{42}H_{20}N_2O_8 + 6HO$, liefert mit salpetriger Säure behandelt gleichfalls ein Oxydationsprodukt, das nach meinen Analysen die Formel hat:

$$C_{42}H_{30}N_2O_{18} = C_{42}H_{30}N_2O_8 + 10O.$$

Diese Base krystallisirt in farblosen Nadeln, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten und bei 100° in ihrem Wasser schmelzen; sie färben sich mit Salpetersäure roth.

---

8) *Ueber die Benzoylderivate des Chinins, Cinchonins und des Strychnins.*

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 233.)

Trocknes Cinchonin löst sich in Chlorbenzoyl unter Temperaturerhöhung; erwärmt man das Gemenge während einiger Augenblicke, so verwandelt es sich sehr rasch in eine krystallinische Masse von salzsaurem Benzoylcinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2ClH$.

Das Produkt löst sich leicht in Wasser, während sich das überschüssige Chlorbenzoyl am Boden des Gefässes abscheidet. Ammoniak fällt aus der decantirten Flüssigkeit einen weissen harzartigen Niederschlag, der sich zu einer weichen klebrigen Masse zusammenballt, die nach dem Erkalten fest wird; dieser neue Körper ist basisch und ist ein Cinchonin, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Benzoyl ersetzt ist. Die Sättigungscapacität des Cinchonins ist durch diese Substitution nicht verändert. Das Benzoylcinchonin ist in Alkohol und in Aether in allen Verhältnissen löslich, es ist unlöslich in Wasser, geschmack-

los und unkrystallisirbar. Es schmilzt auf dem Platinblech, verbrennt und verflüchtigt sich zum Theil. Mit Natronkalk erhitzt entwickelt es Benzin.

0,269 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,774 Kohlensäure und 0,169 Wasser, oder

Kohlenstoff 78,47 p. C.
Wasserstoff 6,98 „

Die Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$ verlangt

Kohlenstoff 78,64 p. C.
Wasserstoff 6,79 „

0,263 der Platinchloridverbindung gaben bei 140° getrocknet 0,3755 Kohlensäure und 0,091 Wasser oder

Kohlenstoff 38,97
Wasserstoff 3,84

0,236 derselben Platinverbindung gaben beim Glühen 0,0565 Platin = 23,94 p. C.

Die Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2 2(ClH, Cl_2Pt)$ erfordert:

Kohlenstoff 39,27
Wasserstoff 3,63
Platin 24,00

Die Salze dieses Alkaloids sind sehr löslich in Wasser.

Das bei 130° getrocknete Chinin löst sich gleichfalls unter Erwärmung in Chlorbenzoyl auf, nach dem Erkalten erhält man einen dicken Syrup, ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Benzoylchinin und Chlorbenzoyl, wovon sich ersteres sehr leicht in Wasser löst. Aus der Lösung fällt Ammoniak die Base in Form einer farblosen harzigen Masse, mit denselben Eigenschaften wie das Benzoylcinchonin. Chlor und Ammoniak geben damit wie mit Chinin die grüne Färbung.

In dem harzartigen Zustand enthält es, wie die entsprechende Cinchoninverbindung, viel bei 140° weggehendes Wasser.

0,266 Grm. des bei 140° getrockneten Benzoylchinins gaben 0,739 Kohlensäure und 0,162 Wasser, oder

Kohlenstoff 75,76 p. C.
Wasserstoff 6,76 „

Die Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$ erfordert:

Kohlenstoff 75,7
Wasserstoff 6,5

0,269 Grm. der Platinverbindung gaben 0,0625 Platin = 23,2 p. C

Nach der Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4, 2(ClH, Cl_2Pt)$ berechnen sich 23,5 p. C. Platin.

Das Strychnin liefert unter denselben Umständen ein neutrales Derivat, indem nur die Hälfte der Base verändert wird, die andere Hälfte verbindet sich mit der bei der Reaction entstehenden Chlorwasserstoffsäure:

$$2(C_{42}H_{22}N_2O_4) + C_{14}H_5O_2Cl = C_{42}H_{22}N_2O_4, ClH + C_{42}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4.$$

Das Benzoylstrychnin ist fest, farblos, sehr wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Säuren und schmeckt wenig bitter. Es erweicht unter 100° und schmilzt bei etwas höherer Temperatur zu einer harzartigen Masse, welche beim Erkalten krystallisirt.

Durch Einwirkung des Chloracetyls auf Chinin und Cinchonin erhielt ich Acetylderivate mit basischen Eigenschaften und von der Sättigungscapacität ihrer Alkaloide. Ihre Zusammensetzung ist durch $C_{40}H_{23}(C_4H_3O_2)N_2O_4$ oder O_2 ausgedrückt. Sie haben das Ansehen halbflüssiger Harze, einen brennenden aber nicht bitteren Geschmack.

Diese Reactionen treten bei allen Alkaloiden ein, ich werde sie weiter verfolgen.

Durch die vollständige Analyse eines Chinins, seiner Platinverbindung und des Benzoylderivats habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass eine Varietät dieser Base existirt, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften dem gewöhnlichen Chinin sehr nahe steht, deren Zusammensetzung aber durch die Formel $C_{42}H_{28}N_2O_4$ statt durch $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt ist.

Diese Base verwandelt sich nach dem Ausfällen mit Ammoniak in der Flüssigkeit in schöne Krystallbüschel, die von ziemlich langen Nadeln gebildet sind, während das gewöhnliche Chinin nur sehr kleine Nadeln bildet. Ein anderes Chinin gab mir aus Blättchen gebildete Büschel, aber in zur Analyse unzureichender Menge. Wenn man zu einer verdünnten und bromfreien Lösung von salzsaurem Strychnin Ammoniak setzt, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach Verlauf einer halben Minute mit sehr langen

und dünnen Nadeln; aus der davon getrennten Flüssigkeit erhält man nach einer Viertelstunde kleine Octaëder. Die Nadeln sind gewöhnliches Strychnin, (C_{42}), die Octaëder ein Strychnin mit C_{40}. Diese sehr vollkommene Trennung bestätigt die von mir gemachten Angaben über die verschiedenen Varietäten des Strychnins.

---

9) *Phosphorescenz des Kaliums und Natriums.*

Von E. Linnemann.

Kalium und Natrium im Dunkeln der Luft ausgesetzt zeigen Phosphorescenz, zweifellos in Folge stattfindender Oxydation.

Das Natrium übertrifft an Schönheit in der Erscheinung das Kalium um ein merkliches, die Farbe des von ihm ausstrahlenden Lichtes ist grünlich, die des Kaliums hingegen etwas röthlich.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigen beide Metalle auf der frischen Schnittfläsche im Dunkeln eine merkliche Phosphorescenz, diese hält einige Minuten an und verschwindet dann, beim Kalium rasch und vollständig, beim Natrium langsamer und unvollständiger, der Lichtschein hält also gleichen Schritt mit dem Verlauf der stattfindenden Oxydation bei beiden Metallen. Auch hinterlassen sie wie der Phosphor, an einer rauhen Oberfläche gestrichen einen leuchtenden Strich, der jedoch rasch wieder erlöscht, überhaupt steht die Intensität der Lichterscheinung bei der Temperatur von 25—30° C. der des Phosphors um Einiges nach.

Das bei dieser Temperatur nichtleuchtend gewordene Natrium wird bei einer Temperatur von 60—70° C. plötzlich wieder selbstleuchtend und strahlt von der frischen Schnittfläche ein so lebhaft grünlich-gelbes Phosphorescenzlicht, dass es den Glanz des leuchtenden Phosphors übertrifft und sogar auf einige Entfernung hin Gegenstände der Umgebung erkennbar macht.

Auch auf das Wasser geworfen strahlt das sich oxydirende Natrium im Dunklen Licht aus, aber viel matter und von noch mehr grünlicher Farbe.

XIII.
Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberbasen.

Von

Dr. **Otto Schmieder** in Marburg.

Nachdem man durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Würtz und Hofmann zu der Gewissheit gelangt ist, dass der Wasserstoff in dem Ammoniumoxyd und Ammoniak theilweise oder ganz durch Elemente oder zusammengesetzte Körper vertreten werden kann, war der Weg gebahnt, auch über die Constitution der mannigfaltigen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf einzelne Metalloxyde entstehen, eine einfachere und ungezwungenere Anschauung zu gewinnen.

Von diesen Verbindungen sind besonders die, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd entstehen, und in der letzten Zeit unter dem Namen Quecksilberbasen bekannt geworden sind, noch am wenigsten erforscht, und obgleich sich schon viele Chemiker mit deren Untersuchung beschäftigt haben, und viele Betrachtungsweisen über dieselben aufgestellt wurden, so fehlte es doch immer an einem genaueren Studium über die eigentliche und wahre Constitution derselben.

Um nun zuvor einen Ueberblick über diese Ansichten zu erhalten, will ich soweit es für den Zweck dieser Abhandlung nothwendig erscheint, eine kurze historische Entwickelung derselben hier folgen lassen.

Zuerst war es Guibourt, der die Verbindung, welche sich bildet, sobald man Quecksilberoxyd und Ammoniak zusammenbringt, einer genauen Untersuchung unterwarf. Er betrachtete diesen Körper als eine directe Verbindung des Ammoniaks mit Quecksilberoxyd also als Quecksilberoxyd-Ammoniak, und glaubte annehmen zu dürfen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung so constituirt sei, dass der Wasserstoff des Ammoniaks grade hinreiche um den Sauerstoff des Oxyds in Wasser zu verwandeln.

Nach ihm haben die verschiedenen Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, als: Thenard, Fourcroy, Hennel und Mitscherlich, die Körper, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd oder auf Quecksilbersalze entstehen, gleichfalls als Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Ammoniak zu betrachten gesucht. Nach dieser Annahme nun erhielten diese Verbindungen, wovon ich nur die bekannteren hier anführen will, folgende Formeln:

Quecksilberoxyd-Ammoniak.	Weisser Praecipitat.
$3HgO + NH_3 + 2Aq.$	$2HgO + NH_4.Cl.$
	(Mitscherlich.)

Allein diese Betrachtungsweise wurde sehr bald durch eine neue wissenschaftlichere und theoretisch interessantere verdrängt, indem Kane seine zur damaligen Zeit viel Aufsehen erregende Amidtheorie aufstellte, und dieselbe namentlich auch für die Quecksilber-Ammoniakverbindungen anwendete. Kane nimmt nämlich in diesen Ammoniakverbindungen ein hypothetisches Radikal, das von ihm Amid oder auch Amidogen NH_2 genannt wurde, an, welches auch mit Quecksilber directe Verbindungen einzugehen die Fähigkeit haben sollte. In diesem Amid erkennt er einen schwachen Salzbilder, welcher in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff das Ammoniak oder den Amidwasserstoff bildet. Kane behält den Ausdruck Ammonium bei, betrachtet aber dieses Radikal als eine Verbindung des Amids mit 2 Atomen Wasserstoff, also als $NH_2 + H_2$.

Es folgt nun aus dem Verhalten des Oxamids, Benzamids u. s. w. wie Kane bemerkt, dass bei Einwirkung des Ammoniaks auf ein Oxyd, Wasser und eine Verbindung von NH_2 mit der Basis des Oxyds entstehe, und dass auch ähnliches bei der Bildung des weissen Präcipitats geschähe,*) den er durch Fällen des Quecksilberchlorids durch Ammoniak gewonnen hatte.

Durch diese Untersuchungen des weissen Präcipitats zeigte nun Kane, dass derselbe nicht, wie früher nach

*) Dies. Journ. 8. 209.

Hennel angenommen wurde, aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd und Salmiak bestehe, sondern dass er weder Quecksilberoxyd noch Wasser enthalte und betrachtete ihn desshalb nach seiner Amidtheorie als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber, sowie den gelben Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalien und Wasser auf den weissen Präcipitat entsteht, als Quecksilberoxyamichlorid. Nach dieser Theorie wurden nun die Formeln für die Quecksilberoxyd-Ammoniak-Verbindungen in folgender Weise umgeändert:

Quecksilberoxyd-Ammoniak.	Weisser Präcipitat.
$HgNH_2 + 3HgO$.	$HgNH_2 + HgCl$.
Das gelbe Pulver. (Zersetzungsprodukt d. weissen Präcipitate.)	Ammoniak-Turbith.
$HgNH_2 + HgCl + 2HgO$.	$HgNH_2 + 3HgO + SO_3$.

Hierauf hat Millon diese Verbindungen einer neuen Untersuchung unterworfen, und gefunden, dass sich der Körper, welcher bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak entsteht, wie eine starke Basis verhält. Dieselbe sollte mit Säuren constante Verbindungen eingehen und die Fähigkeit haben, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Er betrachtete diesen Körper daher als eine Basis, und zwar nach der Amidtheorie als eine Verbindung des Amidquecksilbers mit drei Atomen Quecksilberoxyd, und erwähnt in seiner Abhandlung über die Quecksilbersalze besonders, dass sich dasselbe in seinen Salzen wie ein entschieden basisches Oxyd verhalte. Aus diesen Salzen sollten nach ihm die kaustischen Alkalien die Basis ohne Zersetzung fällen, und wenn die Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzt würde, nur die Säure hinwegnehmen, während die complexe Base im wasserhaltigen Zustande als gelber Niederschlag niederfiele. Nach dieser Betrachtungsweise nahm demnach Millon in diesen Verbindungen eine quecksilberoxydhaltige Basis an, und änderte in diesem Sinne die von Kane aufgestellten Formeln für diese Verbindungen in Folgende ab:*)

*) Dies. Journ. 37. 117.

Quecksilberoxyd-Ammoniak. $3HgO, HgNH_2$.

Das gelbe Pulver. aus dem weissen Präcipitat. $2HgO, HgCl + HgNH_2$.

Ammoniak-Turbith. $3HgO . HgNH_2 + SO_3$

Später hatte Schrötter versucht die Amidverbindungen des Quecksilbers als Vielfache von Quecksilberoxyd oder Oxydul, Chlorid oder Chlorür zu betrachten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente des Sauerstoffs oder Chlors durch Amid vertreten sind, und gründete hierauf eine neue Nomenklatur dieser Verbindungen.*)

Nach einer von Rammelsberg angeregten Ansicht, dass man diese Quecksilbersalze auch als Stickstoffquecksilber-Verbindungen betrachten könne, spricht sich Hirzel bestimmt hierüber aus, indem er in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak entschieden erklärt, dass das isolirt dargestellte Stickstoffquecksilber in diesen Verbindungen mit mehr Recht angenommen werden könne, als das hypothetische Amidquecksilber. Diese Behauptung gründet er besonders auf das Verhalten jener Verbindungen zu wässrigem Kali, indem er glaubt, jenen Verbindungen könne nicht sämmtlicher Stickstoff durch Kochen mit Kali entzogen werden, jedoch giebt er schliesslich auch zu, dass nach der neuern Anchauungsweise auch im Stickstoffquecksilber alle drei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch drei Aequivalente Quecksilber ersetzt sein könnten.**) Auch nach dieser Annahme wurde wieder eine neue Nomenklatur gegründet und diese Verbindungen in folgende Formeln übergeführt:

Quecksilberoxyd-Ammoniak. $Hg_3N + HgO + 2HO$.

Weisser Präcipitat. $(Hg_3N + HgCl) + (H_3N, HCl)$

Das gelbe Pulver. $Hg_3N + HgCl + 2HO$.

Ammoniak-Turbith. $Hg_3N + HgOSO_3 + 2HO$.

Allein seit durch die Untersuchungen Hofmann's

*) Sitzungsbericht der Wiener Acad. d. Wiss. Jahrgg. 1848. Hft. 1. S. 4—8.

**) Hirzel's Abhdlg. über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak u. d. Ammoniakverbindungen. Leipzig, 1852.

die ausserordentliche Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome in dem Ammoniak bekannt wurde, suchte man auch die Quecksilberamid-Verbindungen in dem Sinne der Ammoniumtheorie zu interpretiren. Obgleich nun zwar dadurch wieder eine ganz neue Nomenklatur nöthig wurde, so fand diese Anschauungsweise doch allgemeinen Anklang, und muss, nach meiner Ansicht, wegen ihrer Einfachheit und inneren Wahrscheinlichkeit vor allen Uebrigen den Vorzug erhalten, wesshalb man auch in neuester Zeit über die in theoretischer Beziehung früher so sehr complicirten Platinbasen durch Anwendung derselben Betrachtungsweise, eine einfachere Anschauung erhalten hat.

In diesem Sinne betrachtete man also auch die Quecksilberamid-Verbindungen, und nahm an, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder des Ammoniumoxyds theilweise oder ganz durch Quecksilber vertreten werden könne.

Die durch diese Wasserstoff-Substitution entstandenen neuen Verbindungen treten nun als starke Basen auf, welche mit Säuren Salze zu bilden fähig sind, und denen man je nach der Zahl der substituirten Wasserstoff-Atome entsprechende Namen gegeben hat.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen hierüber, lassen sich folgende vier Quecksilber-Ammonium-Radicale annehmen:

$$\text{Mercurammonium} = N\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}$$

$$\text{Bimercurammonium} = N\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}$$

$$\text{Trimercurammonium} = N\begin{matrix}Hg_3\\H\end{matrix}$$

$$\text{Tetramercurammonium} = NHg_4.$$

Allein bei dieser Betrachtungsweise, welche doch sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, muss es auffallend und befremdend erscheinen, dass man von allen diesen Quecksilberbasen nur die Verbindungen mit Salzbildern kennen gelernt hat, also auch nicht eine einzige Verbindung dieser Radicale mit Sauerstoffsäuren bis jetzt dargestellt worden ist, und dass z. B. bei dem Bimer-

curammonium nur allein die Verbindung mit Chlor (weisser Präcipitat), die dieser Reihe angehört, existirt.

Nach dieser Theorie wäre demnach also der weisse Präcipitat*) die Chlorverbindung einer solchen Basis, worin zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Quecksilber vertreten sind, also Bimercurammoniumchlorür $= N^{Hg_2}_{H_2}Cl$.

Zwar kannte man allerdings eine Reihe sauerstoffhaltiger Quecksilberverbindungen, durch deren Zusammensetzung sich aber Millon, wie schon oben angeführt worden ist, auffallender Weise veranlasst gefunden hatte, in demselben ein Quecksilber-Amid in Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd anzunehmen, welche Verbindung er als selbstständige Basis betrachtete, deren Formel aber später nach der Ammoniumtheorie umgeändert und Mercuramin genannt worden ist ($3HgO + HgNH_2 = N^{Hg_2}_{H_2}O + 2HgO$.)

Allein die Zusammensetzung des Mercuramins nach dieser Formel hat etwas so aussergewöhnliches, dass derselben weder in der organischen noch in der unorganischen Chemie unter den zusammengesetzten Radicalen eine analoge Verbindung zur Seite gestellt werden kann. Ich werde später zeigen, dass diese jedenfalls gezwungene Hypothese entbehrlich ist und dass die Sache sich auf einfachere Weise interpretiren lässt.

Freilich könnte man auch durch die Umsetzung der Elemente des Mercuramins, dasselbe als Tetramercurammoniumoxyd + 2 Atome Wasser betrachten, aber der Beweis für die Existenz eines wirklichen Tetramercurammoniumoxyds würde schwer zu führen sein, und wie ich weiter unten anführen werde, widerstreiten die Eigenschaften dieser Verbindungen direct einer solchen Annahme.

Die betreffende Formel des Quecksilberoxyd-Ammo-

---

*) Unter weissem Präcipitat ist hier stets der von Kane dargestellte verstanden, welcher durch Fällen einer Quecksilberchlorid-Lösung mit wässrigem Ammoniak erhalten wird.

niaks kann demnach, je nachdem man der einen oder anderen Ansicht huldigt, in folgender Weise geschrieben werden:

Nach der Annahme von Quecksilberoxyd-Ammoniak	Nach der Annahme von Amidquecksilber	Nach der Annahme von Stickstoffquecksilber	Nach der Annahme von Mercuramin	Nach der Annahme von Tetramercurammoniumoxyd
Wasserfreie Basis über Schwefelsäure getrocknet:				
$3HgO + NH_3$ (Guibourt und Kane)? $4HgO + NH_3$ (Millon u. Hirzel.)	$HgNH_2 + 3HgO. + HO.$ (Kane.) $3HgO.HgNH_2 + HO.$ (Millon.)	$Hg_3N + HgO + 3HO.$ (Hirzel.)	$N\begin{smallmatrix}H_2\\Hg_2\end{smallmatrix}O.HO + 2HgO.$	$NHg_4O. + 3HO.$
Wasserhaltige Basis bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:				
$4HgO + NH_3 + 2HO.$ (Millon.)	$3HgO, HgNH_2 + 3HO.$ (Millon.)	$Hg_3N + HgO + 5HO.$ (Hirzel.)	$N\begin{smallmatrix}H_2\\Hg_2\end{smallmatrix}O.HO + 2HgO + 2HO.$	$NHg_4O.HO. + 4HO.$

In vorliegender Abhandlung werde ich nun ein Doppelsalz von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak genauer beschreiben worin Bimercurammoniumoxyd als solches enthalten ist, nebst

einer Reihe von basischen Verbindungen, die aus demselben gewonnen wurden, womit ich den Beweis zu liefern beabsichtige, dass die Interpretation nach der Ammoniumtheorie die einfachste und ungezwungenste ist, und dass ferner die sogenannten Mercuraminverbindungen nichts anderes sind, als gewöhnliche basische Quecksilberoxydverbindungen eines Bimercurammoniumoxydsalzes.

Darstellung und Beschreibung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Was die Darstellung dieses Salzes betrifft, so beruht dieselbe auf der bereits bekannten Eigenschaft des schwefelsauren Ammoniumoxyds das Quecksilberoxyd in reichlicher Menge aufzulösen, und kommt es dabei hauptsächlich darauf an, nicht die geringste Wärme anzuwenden, sowie genau den Zeitpunkt zu beobachten, wann das Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden, und mithin auch kein freies schwefelsaures Ammoniumoxyd mehr anwesend ist.

Obgleich nun zwar schon mehrere Chemiker Salze durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf schwefelsaures Ammoniumoxyd erhalten haben, so wurden bei deren Darstellung doch nicht jene wichtigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, wesshalb man stets andere Verbindungen erhalten hatte.

Bevor ich jedoch zur Bereitung dieser Verbindung schritt, stellte ich mir erst sowohl Quecksilberoxyd als auch schwefelsaures Ammoniumoxyd in chemisch reinem Zustande dar. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd stellte ich durch Neutralisation von reinem Ammoniak mit chemisch reiner Schwefelsäure dar, Eindampfen im Wasserbade unter öfterem Zusatz von Ammoniak und Krystallisiren, wobei ich vollständig neutrale Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak erhielt. Das Quecksilberoxyd wandte ich stets als gelbe amorphe Modification an, welche ich darstellte, durch Eintragen einer Quecksilberchloridlösung in chemisch reine Kalilauge, und sorgfältigem Auswaschen

des erhaltenen Niederschlags. Die rothe krystallinische Modification von Quecksilberoxyd habe ich jedoch nur versuchsweise angewendet.

Nachdem ich nun die vollständige Gewissheit erlangt hatte, beide Verbindungen im chemisch reinem Zustande in Händen zu haben, wurde in eine in der Kälte gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Ammoniumoxyd fein geriebenes Quecksilberoxyd eingetragen, jedoch ohne zu kochen, ja nicht einmal zu erwärmen.

Diese Operation muss jedoch mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, indem man das Quecksilberoxyd nur immer nach und nach in kleinen Mengen in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung einträgt, und nicht früher eine neue Portion zugiebt, bis die erste vollkommen aufgelöst ist, womit man so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit anfängt trübe zu werden, was durch die Ausscheidung einer weissen basischen Verbindung bedingt wird, welche sich durch noch weiteren Zusatz von Quecksilberoxyd vermehrt, und als ein Zeichen betrachtet werden kann, dass die zur Bildung des erhaltenen Salzes erforderliche Menge Quecksilberoxyd vorhanden ist.

Das Eintragen des Quecksilberoxydes in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, ist anfangs von einem starken Zischen begleitet, und die Einwirkung mitunter so heftig, dass ein tönendes Geräusch deutlich wahrgenommen werden kann.

In einem weit geringeren Grade wirkt, wie schon bekannt, das rothe krystallinische Quecksilberoxyd auf die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, auch löst dieselbe nur wenig davon auf, und scheidet sich das schon erwähnte basische Salz früher aus, bevor die Lösung mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, während sie dann von der gelben Modification noch eine grössere Menge aufzunehmen fähig ist.

Da sich bei dem Eindampfen im Wasserbade der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxyd-Lösung ebenfalls wieder eine weisse basische Verbindung ausschied, so wurde, um dieses zu vermeiden, die Lösung entweder durch freiwilliges Verdunsten an der

atmosphärischen Luft, oder um schneller zum Ziele zu gelangen unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht.

Aus concentrirten Lösungen waren schon nach 24 Stunden sehr feine fast nadelförmige Kryställchen von mikroskopischer Kleinheit ausgeschieden, die in Büschel zusammengewachsene Krystallgruppen bildeten, während aus verdünnten Lösungen erst nach Wochen grössere Krystalle von mehr normalem Habitus sich erzeugten. Diese letzteren zeigen deutlich, dass sie dem orthorhombischen Krystallsystem angehören; sie sind zum Theil tafelförmig, wie die gewöhnliche Form des schwefelsauren Baryts, andere sind durch eine grössere Mannichfaltigkeit der Flächen ausgezeichnet.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle dieses Salzes sind vollkommen wasserhell und besitzen im frischen Zustande einen lebhaften Glasglanz, den sie aber, längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ohne grade zersetzt zu werden verlieren. Schon durch die geringste Menge Wasser verliert das Salz seine krystallinische Beschaffenheit, zerfällt und scheidet eine weisse basische Verbindung aus. In schwefelsaurem Ammoniumoxyd, sowie auch in Chlorammonium löst sich das Salz mit Leichtigkeit auf, ebenso ist es auch in verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich, dagegen unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine vollständige Zersetzung ein, indem sich schwefelsaures Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet.

Lässt man verdünnte Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so entsteht unter Ammoniak-Entwickelung eine weisse basische Verbindung von anderer Zusammensetzung als die durch Wasser erhaltene. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge jedoch bildet sich im Anfang eine gelbliche Verbindung, welche bei länger fortgesetztem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge unter Ammoniak-Entwickelung vollständig zerlegt wird, und reines Quecksilberoxyd hinterlässt.

Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung gänzlich in Schwefelquecksilber und neutrales schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Werden die feingeriebenen Krystalle bei einer Temperatur von +90° C. im Luftbad getrocknet, so bleibt das Salz anfangs weiss, steigt die Temperatur jedoch bis +115° C. so geht die weisse Farbe in eine etwas röthliche über, ohne dabei etwas Anderes als Wasser zu verlieren. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt das Salz zuerst Wasser ab, alsdann entweicht Ammoniak und eine gelbe Masse sublimirt, die bei dem Erkalten weiss wird, während die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Spiegel von metallischem Quecksilber beschlagen werden. Zugleich bleibt eine rothbraune Masse zurück, welche unter starkem Aufschäumen mit einem schwachen Geräusch unter Entwickelung von schwefliger Säure schmilzt und beim starken Glühen keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Analyse wurde das krystallisirte wasserhaltige Salz von verschiedenen Darstellungen fein gerieben, und zur Entfernung der etwa anhängenden Feuchtigkeit zwischen Filtrirpapier längere Zeit gepresst und vollkommen lufttrocken in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus der siedendheissen Lösung wurde das Quecksilber durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das Filtrat entweder durch Fällen mit Chlorbaryum zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt, oder durch Eindampfen im Wasserbade zur Bestimmung des schwefelsauren Ammoniumoxyds verwandt. Diese letztere Lösung wurde auch in einzelnen Fällen in bekannter Weise mit Platinchlorid versetzt, und aus dem erhaltenen Niederschlag der Stickstoffgehalt berechnet.

Die auf diese Weise angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,6866 Substanz gaben 0,4570 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3939 Quecksilber oder 57,3696 p. C. Das Filtrat gab 0,4694 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1612 oder 23,4780 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,7182 Substanz gaben 0,4780 Schwefelquecksilber,

entsprechend 0,4121 oder 57,3795 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4816 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1653 oder 23,0158 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,0872 Substanz gaben 0,7246 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6246 oder 57,4503 Quecksilber, das Filtrat gab 0,7290 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2503 oder 23,0224 p. C. Schwefelsäure.

4) 0,6736 Substanz gaben 0,4475 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3857 oder 57,2595 Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,2564 oder 38,0641 p. C. schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0544 oder 8,0760 Stickstoff, und 0,1553 oder 23,0552 p. C. Schwefelsäure.

5) 1,4576 Substanz gaben 0,9700 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,8362 oder 57,3682 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten 1,8564 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,1164 oder 7,9857 p. C. Stickstoff.

6) 0,9036 Substanz gaben 0,6041 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5207 oder 57,6250 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten, 1,1600 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,0727 oder 8,0455 p. C. Stickstoff.

Die Resultate dieser Analysen sind also folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Quecksilber =	57,3696	57,3795	57,4503	57,2595	57,3682	57,6250
Schwefelsäure =	23,4780	23,0158	23,0224	23,0552	—	—
Stickstoff =	—	—	—	8,0760	7,9857	8,0455

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3.+NH_4O.SO_3+2HO.$$

Denn:

			Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 2 Aeq. =	200	57,4712	57,4086
Schwefelsäure	= 2 Aeq. =	80	22,9885	23,1178
Stickstoff	= 2 Aeq. =	28	8,0459	8,0357
Wasserstoff	= 6 Aeq. =	6	1,7241	1,7220
Sauerstoff	= 2 Aeq. =	16	4,5979	4,6159
Wasser	= 2 Aeq. =	18	5,1724	5,1000
		348	100,0000	100,0000

Wie schon angeführt wurde, verliert das Salz schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur Wasser, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestimmung dieses Wassergehalts wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes bei einer Temperatur von $+115^{0}$ C. im Luftbad getrocknet, und zwar so lange, bis das Salz keinen Gewichtsverlust mehr erlitt, wo es dann eine röthliche Farbe angenommen hatte, die als Beweis gelten konnte, dass das Salz sein Krystallwasser vollkommen verloren hatte.

1) 1,2706 Substanz verloren bei $+115^{0}$ C. getrocknet 0,0656 oder 5,1620 p. C. Wasser.

2) 0,6146 Substanz verloren bei $+115^{0}$ C. getrocknet 0,0318 oder 5,1708 p. C. Wasser.

3) 0,6990 Substanz verloren bei $+115^{0}$ C. getrocknet 0,0362 oder 5,1788 p. C. Wasser.

	Aeq.	In 100 Th.	Gefunden. I.	II.	III.	Mittel.
$N\begin{smallmatrix}H_2\\Hg_2\end{smallmatrix}O.SO_3+NH_4O.SO_3$ =	330	94,8276				
2 Atome Wasser =	18	5,1724	5,1620	5,1708	5,1788	5,1705
	348	100,0000				

Demnach enthält das Salz zwei Atome Krystallwasser. Um nun auch diesen Wassergehalt genau zu bestätigen, wurde die Zusammensetzung dieses Salzes im wasserfreien Zustande durch die Analyse ermittelt, und dabei wie schon oben angegeben verfahren. Hierdurch wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,7536 Substanz gaben 0,5298 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4567 oder 60,6024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber-Niederschlag gab 0,5490 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1884 oder 25,0000 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,8552 Substanz gaben 0,5981 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5156 oder 60,2899 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,6096 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2093 oder 24,4738 p. C. Schwefelsäure.

3) 0,7050 Substanz gaben 0,4994 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4305 oder 61,0638 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,5086 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1746 oder 24,7659 p. C. Schwefelsäure.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind daher:

		I.	II.	III.
Quecksilber	=	60,6024	60,2899	61,0638
Schwefelsäure	=	25,0000	24,4738	24,7659

Aus diesen erhaltenen Werthen, ergiebt sich folgende Formel für die wasserfreie Verbindung:

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + NH_4O.SO_3.$$

Denn:

				Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 2 Aeq.	=	200	60,6060	60,6520
Schwefelsäure	= 2 Aeq.	=	80	24,2424	24,7465
Stickstoff	= 2 Aeq.	=	28	8,4848	—
Wasserstoff	= 6 Aeq.	=	6	1,8181	—
Sauerstoff	= 2 Aeq.	=	16	4,8487	—
			330	100,0000	

Die Bildungsweise dieses Salzes ist sehr leicht zu erklären, es wirken nämlich zwei Atome Quecksilberoxyd, auf zwei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, aus einem Atom von letzterem verdrängen zwei Atome Quecksilber zwei Atome Wasserstoff, während zwei Atome Wasser gebildet werden. Die Zersetzung erfolgt demnach nach folgendem Schema:

$$2(NH_4O.SO_3) + 2(HgO) = N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3. + NH_4O.SO_3 + 2HO.$$

Es kann wie die Bildungsweise zeigt, und wie der Versuch bestätigt hat, kein Ammoniak frei werden, auch mache ich besonders darauf aufmerksam, dass aus diesem Salz mit Leichtigkeit die zwei Atome Wasser ausgetrieben werden können.

Wollte man diese Formel des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds nach der Amidtheorie von Kane umsetzen, so würde folgende Formel daraus entstehen:

$$HgNH_2 + HgO.SO_3 + NH_4O.SO_3,$$

oder nach der Ansicht von Millon:

$$(HgO.HgNH_2).SO_3 + NH_4O.SO_3. \ldots$$

Dagegen würde man nach der Annahme von Stickstoffquecksilber die Zusammensetzung dieser Verbindung

dreimal nehmen müssen, um folgende ganz unwahrscheinliche und complicirte Formel zu erhalten:

$$NHg_3 + 3(HgOSO_3) + 2(NH_3) + NH_4O . SO_3.$$

Das Verhalten dieser Verbindung zu Kali und dem Wasser habe ich noch genauer studirt, und durch Einwirkung beider Reagentien auf dieses Doppelsalz eine Reihe basischer Salze erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung mit den sogenannten Mercuraminverbindungen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Um nun das Salz darzustellen, welches sich bildet, wenn man die Doppelverbindung mit Wasser behandelt, wurden die fein zerriebenen Krystalle desselben mit der hinreichenden Menge Wasser längere Zeit in der Kälte behandelt, wodurch die krystallinische Beschaffenheit derselben verschwand, und sie in ein schweres weisses Pulver verwandelt wurde. Das Filtrat enthielt viel Schwefelsäure, aber keine Spur Quecksilber. Das Auswaschen des weissen Körpers mit kaltem Wasser geschah dann so lange, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte.

Auch kann man die ursprüngliche Lösung des Quecksilberoxyds in schwefelsaurem Ammoniumoxyd gleich direct in eine hinreichende Masse Wasser giessen, und den erhaltenen Niederschlag mit kaltem Wasser auswaschen. In diesem Falle jedoch enthielt die abfiltrirte Flüssigkeit noch eine geringe Menge Quecksilberoxyd gelöst, welche nach einer Bestimmung, die ich machte, ungefähr acht p. C. betrug.

Die nach beiden Methoden dargestellte Verbindung zeigt sich als ein schweres, weisses, erdiges Pulver, dem bei dem Kochen mit Wasser, oder selbst schon bei dem Auswaschen mit kochendem Wasser noch ferner Schwefelsäure entzogen werden kann, ohne eine Veränderung der Farbe hervorzubringen. Auch durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird dieser Verbindung Schwefelsäure entzogen, wobei jedoch Ammoniak frei wird und die ursprüngliche weisse Farbe in eine etwas gelbliche übergeht. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge schreitet die Zersetzung unter Ammoniak-Entwickelung immer weiter

fort, und wird das Kochen mit neuen Mengen Kali und wenigem Wasser längere Zeit fortgesetzt, so entweicht fortwährend Ammoniak, bis endlich eine vollständige Zersetzung eingetreten ist, und der vollkommen gelb gewordene Rückstand nur aus reinem Quecksilberoxyd besteht. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd ist dieser frisch gefällte noch nicht getrocknete weisse Körper ohne Ammoniakentwickelung ziemlich leicht löslich, schwerer dagegen im getrockneten Zustande, es wird dadurch die ursprüngliche Doppelverbindung wieder hergestellt. Wird das Salz mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst es sich vollständig darin auf, während zugleich eine reichliche Ammoniakentwickelung stattfindet. Concentrirte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, sowie sehr verdünnte Schwefelsäure lösen das Salz sehr leicht auf, dagegen ist es unlöslich in concentrirter und verdünnter Salpetersäure, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure. Bei einer Temperatur von + 115° C. im Luftbad getrocknet wird das weisse Salz gelb, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Erhitzt man dieses gelbe Pulver in einer Glasröhre, so bräunt es sich, und die Zersetzung erfolgt unter Freiwerden von Wasser, Stickgas, Quecksilber und schwefliger Säure. Nachdem die Bildung von Wasser beendigt ist entweicht Stickstoffgas, während zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Quecksilberspiegel überzogen werden. Als Rückstand bleibt dabei eine gelbe, bei dem Erkalten weisse Masse von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welche beim stärkeren Erhitzen unter Aufschäumen mit schwachem Geräusch schmilzt, und sich unter Entwickelung von schwefliger Säure ohne Rückstand verflüchtigt. Dieses Salz, nach beiden beschriebenen Bereitungs-Methoden dargestellt, wurde von mir der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate lieferte.

Analysen des Salzes, welches aus den Krystallen der Doppelverbindung durch Behandlung mit Wasser erhalten wurde.

1) 2,2460 Substanz gaben 2,1406 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,8453 oder 82,1593 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber in dem Wasserbad eingedampft, hinterliess 0,3476 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,2106 oder 9,3766 Schwefelsäure, und 0,0737 oder 3,3962 p. C. Stickstoff.

2) 0,6306 Substanz gaben 0,6010 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5181 oder 82,1596 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1710 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0587 oder 9,3085 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,6772 Substanz gaben 1,5980 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,3775 oder 82,1309 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4555 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1564 oder 9,3251 Schwefelsäure.

Analysen des Salzes, welches durch Fällung mit Wasser aus der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxydlösung dargestellt wurde.

4) 0,8190 Substanz gaben 0,7806 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6729 oder 82,1611 Quecksilber. Das Filtrat eingedampft hinterliess 0,1270 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0769 oder 9,3894 Schwefelsäure und 0,0263 oder 3,2112 p. C. Stickstoff.

5) 0,6742 Substanz gaben 0,6420 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5534 oder 82,024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1849 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0631 oder 9,3592 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung ist daher zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	82,1593	82,1596	82,1309	82,1611	82,0824
Schwefelsäure	9,3766	9,3085	9,3251	9,3894	9,3592
Stickstoff	3,3962	—	—	3,2112	—

und hieraus ergiebt sich die Formel:

$$2(N\frac{H_2}{Hg_2}O.SO_3)+3HgO.$$

Denn:

			Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 7 Aeq.	= 700	82,1597	82,1386
Schwefelsäure	= 2 Aeq.	= 80	9,3896	9,3517
Stickstoff	= 2 Aeq.	= 28	3,2863	3,3037
Wasserstoff	= 4 Aeq.	= 4	0,4695	0,4656
Sauerstoff	= 5 Aeq.	= 40	4,6949	4,7404
		852	100,0000	100,0000

Die Analysen des nach beiden Darstellungsweisen erhaltenen Salzes, sind demnach sehr übereinstimmend, und deren Identität also durch vorstehende Analysen bewiesen.

Durch Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur auf die Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds werden sieben Atome derselben durch sechs Atome Wasser zerlegt, und zwei Atome dieser basischen Verbindung und zehn Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet. Es lässt sich demnach diese Zersetzung nach folgendem Schema erläutern:

$$7(N\substack{H_2 \\ Hg_2}O.SO_3 + NH_4O.SO_3) + 6HO =$$
$$2\left\{2(N\substack{H_2 \\ Hg_2}O.SO_3) + 3HgO\right\} + 10(NH_4O.SO_3).$$

Nach dieser Formel kann die Zersetzung bei höherer Temperatur folgendermaasen erklärt werden:

$$3\left\{2(N\substack{H_2 \\ Hg_2}O.SO_3) + 3HgO\right\} =$$
$$= 3(Hg_2O.SO_3) + NH_3 + 5N + 9HO + 3Hg.$$

Schon Fourcroy hatte einen ähnlichen Körper durch Einwirkung des Ammoniaks auf schwefelsaures Quecksilberoxyd erhalten, welcher unter dem Namen Ammoniak-Turbith bekannt ist, aber keine Analysen desselben bekannt gemacht. Auch Kane stellte diesen Körper dar, und zwar durch Digestion des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit, er erforschte nach sorgfältigen Analysen die Zusammensetzung desselben und betrachtete ihn zusammengesetzt nach der Formel:

$$3HgO + SO_3 + HgNH_2 \text{ oder } 2HgOHgNH_2 + SO_3HgO,$$

also analog zusammengesetzt dem gelben Körper, welcher

durch Zersetzung des weissen Präcipitats erhalten wird.*) Millon erhielt diese Verbindung ebenfalls auf diese Weise änderte aber die Formel des Ammoniak-Turbiths folgendermaassen $3HgOHgNH_2 + SO_3$, um. Dieselbe weisse Verbindung gewann auch Ullgren durch Digestion des Mineral-Turbiths mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Auch Hirzel erhielt ganz dieselbe Verbindung durch Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und betrachtete diesen Körper zusammengesetzt nach der Formel: $Hg_3N + HgO.SO_3 + 2HO$, indem er Stickstoffquecksilber in der Verbindung annimmt. In neuester Zeit hat man diese Verbindung als schwefelsaures Mercuramin betrachtet, und die Formel folgendermaassen geschrieben:

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.2HgO.SO_3.$$

Die Analysen des Ammoniak-Turbiths, welche diese Chemiker angestellt haben, stimmen so genau überein, dass man deren Richtigkeit nicht bezweifeln kann, sie weichen aber von dem Ergebnisse meiner Analysen des beschriebenen basischen Salzes um ein Geringes ab, indem dasselbe nur ein p. C. Quecksilber weniger und ein p. C. Schwefelsäure mehr enthält, welches demnach als ein weniger basisches Salz als der Ammoniak-Turbith zu betrachten ist. Da dieser Körper jedoch nur durch Kochen der betreffenden Verbindungen von den genannten Chemikern erhalten wurde, so war es sehr wahrscheinlich, dass man auf dieselbe Weise auch aus der oben angeführten Doppelverbindung denselben Ammoniak-Turbith erhalten werde und zwar um so mehr, als das eben beschriebene basische Salz, welches an kaltes Wasser keine Schwefelsäure abgab, bei dem Kochen mit Wasser Schwefelsäure verlor.

Bei dieser Gelegenheit will ich übrigens bemerken, dass ich immer bei der Darstellung der basischen Verbindungen streng darauf Rücksicht genommen habe, ob die Bereitung in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wurde. Denn wie die Erfahrung lehrt, werden durch

*) Dies. Journ. VIII. 219.

Kochen stets, durch eine weitergehende Zersetzung, mehr basischere Verbindungen erhalten, während dagegen bei niederer Temperatur gewöhnlich ein gleichförmiges und constantes basisches Salz gewonnen wird. Es wurden desshalb die feinzerriebenen Krystalle der Doppelverbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, die Flüssigkeit öfters abgegossen, und das Kochen mit neuen Mengen Wasser so lange fortgesetzt, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war.

Auf diese Weise wurde ebenfalls ein weisses, schweres adhärirendes Pulver erhalten, welches bei dem Trocknen gelb wird, und mit kochendem Wasser behandelt keine Schwefelsäure verlor.

Das Verhalten dieses Körpers zu Kali, Säuren und Chlorammonium zeigte dieselben Eigenschaften der vorigen Verbindung, ebenso lieferte auch die Zersetzung bei höherer Temperatur ähnliche Producte, als Stickstoff, Wasser, Quecksilber und schweflige Säure, welche letztere durch Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls entsteht.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge bei + 115° C. getrocknet, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit der Lösung wie früher angegeben wurde, verfahren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 1,0820 Substanz gaben 1,0459 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,9016 oder 83,3271 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess im Wasserbad über der Spirituslampe eingedampft 0,1493 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0904 oder 8,3540 p. C. Schwefelsäure, und 0,0316 oder 2,9205 p. C. Stickstoff. Hieraus lässt sich nachstehende Formel berechnen:

$$N^{H_2}_{Hg_2} O . SO_3 + 2HgO.$$

Denn

			Berechn.	Gef.	Nach Kane.	Nach Hirzel.
Quecksilber	= 4 Aeq.	400	83,3333	83,3271	83,43	83,31
Schwefelsäure	= 1 Aeq.	40	8,3333	8,3540	8,25	8,67
Stickstoff	= 1 Aeq.	14	2,9166	2,9205	—	—
Wasserstoff	= 2 Aeq.	2	0,4166	0,4158	—	—
Sauerstoff	= 3 Aeq.	24	5,0002	4,9826	—	—
		480	100,0000	100,0000		

Die Zusammensetzung dieser Verbindung beweist vollständig, dass dieselbe mit dem von Kane erhaltenen Ammoniak-Turbith identisch ist.

Es lässt sich die Bildungsweise des auf diese Weise dargestellten Ammoniak-Turbiths folgendermaassen erklären: Zwei Atome der Doppelverbindung werden durch zwei Atome Wasser zerlegt, in ein Atom Ammoniak-Turbith und drei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, und zwar nach folgendem Schema:

$$2(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + NH_4O.SO_3) + 2HO =$$
$$= N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + 2HgO + 3(NH_4O.SO_3).$$

Auch nach dieser Formel ist die Zersetzung bei höherer Temperatur sehr leicht zu erläutern, denn:

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + 2HgO \text{ geben } = Hg_2O.SO_3 + N + 2HO + 2Hg.$$

Hieraus ergiebt sich also, dass man durch Zersetzung der Doppelverbindung von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd mittelst Wasser zwei Verbindungen erzielt, von denen die eine nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$$2(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3) + 3HgO$$

während die andere durch Kochen mit Wasser bereitet den gewöhnlichen Ammoniak-Turbith darstellt.

Es lag nun sehr nahe, dass nicht allein durch Wasser, sondern auch durch Einwirkung von Kali ähnliche basische Verbindungen erhalten werden können, wesshalb ich den weissen Körper, welcher entsteht, wenn man die ursprüngliche Doppelverbindung durch verdünnte Kalilauge zerlegt, einer genauen Untersuchung unterworfen habe.

Zu diesem Zweck löste ich das Doppelsalz in so viel verdünnter Schwefelsäure auf, dass eine Zersetzung des Salzes vermieden wurde. Das Auflösen muss namentlich ohne Wärme unter allmählichem Eintragen des Salzes in die verdünnte Säure geschehen, wobei zu beobachten ist, dass stets Säure im Ueberschuss vorhanden sei, indem sich sonst eine basische unlösliche Verbindung ausscheidet.

Wird die schwefelsaure Auflösung in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag unter Ammoniakentwickelung, wobei man Sorge tragen muss, dass stets freies Kali vorhanden ist. Der weisse Körper wurde nun zur besseren Entfernung des schwefelsauren Kali mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen frei von Schwefelsäure und Kali war, die von dem Niederschlag abfiltrirte kalische Lauge enthielt keine Spur Quecksilber. Die reine Verbindung zeigt sich als ein weisses, schweres abfärbendes Pulver, welche bei + 115° C. im Luftbad getrocknet eine gelblich-weisse Farbe annimmt, ohne dabei einen Gewichtsverlust zu erleiden. Bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung löst sie sich unter Ammoniakentwickelung vollständig auf. Mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd gekocht, wird sie ebenfalls gelöst, wobei sich wieder die Doppelverbindung bildet, wesshalb in diesem Falle kein Ammoniak frei werden kann. In verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so wie in sehr verdünnter Schwefelsäure ist die Verbindung leicht löslich, dagegen unlöslich in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge entweicht Ammoniak und die weisse Farbe der nicht getrockneten Verbindung geht in eine gelbliche über. Bei weiterem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge tritt wie bei dem oben angeführten basischen Salz unter Ammoniakentwickelung eine totale Zersetzung ein, so dass auch hier reines Quecksilberoxyd im Rückstand bleibt.

Wird diese Verbindung in einer Glasröhre schwach erhitzt, so färbt sie sich zuerst braun und die einzelnen Pulvertheilchen gerathen in eine hüpfende Bewegung, bei weiterem Erhitzen giebt sie Wasser ab, später sublimirt metallisches Quecksilber, welches die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Metallspiegel überzieht, während zugleich salpetrige Säure entweicht, und ein halb geschmolzener roth-brauner Körper zurückbleibt. Derselbe wird beim Erkalten weiss, und schmilzt erst wieder beim längeren Erhitzen mit einem schwachen Ge-

misch unter Entwickelung von schwefliger Säure, indem er sich nach und nach vollständig verflüchtigt. In dem bei + 115° C. im Luftbad getrockneten Salz wurden Quecksilber und Schwefelsäure wie bei der vorhergehenden Verbindung bestimmt und folgende Resultate erhalten.

1) 0,7162 Substanz gaben 0,7088 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6110 oder 85,3113 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1376 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0472 oder 6,5903 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,8546 Substanz gaben 0,8440 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,7275 oder 85,1275 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1599 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0549 oder 6,4241 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung besteht daher aus:

Quecksilber	85,3113	85,1275
Schwefelsäure	6,5903	6,4241

Diesen Werthen entspricht die Formel

$$N\frac{H_2}{Hg_2}O.SO_3 + 3HgO.$$

Denn:

			Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 5 Aeq.	500	85,0340	85,2194
Schwefelsäure	= 1 Aeq.	40	6,8027	6,5072
Stickstoff	= 1 Aeq.	14	2,3807	
Wasserstoff	= 2 Aeq.	2	0,3401	
Sauerstoff	= 4 Aeq.	32	5,4425	
		588	100,0000	

Bei der Zersetzung der ursprünglichen neutralen Doppelverbindung durch Kali ohne Anwendung von Wärme, werden fünf Atome derselben durch acht Atome Kali zerlegt, wodurch zwei Atome der basischen Verbindung gefällt werden, neben der Bildung von acht Atomen schwefelsauren Kali und acht Atomen Ammoniak. Diese Zersetzung erfolgt nach folgendem Schema:

$$5(N\frac{H_2}{Hg_2}O.SO_3 + NH_4O.SO_3) + 8KO =$$

$$= 2(N\frac{H_2}{Hg_2}O.SO_3 + 3HgO) + 8(NH_3) + 8(KO.SO_3).$$

Nach dieser Formel kann man die Zersetzung dieses Salzes bei höherer Temperatur auf folgende Weise erklären:

$$3(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3+3HgO)=3(Hg_2O.SO_3)+2(NO_3)+NH_3$$
$$+3HO+9Hg.$$

Da sich aber salpetrige Säure und Ammoniak in der Wärme sogleich in zwei Atome Stickstoff und drei Atome Wasser zerlegen, so konnte natürlich das Ammoniak nicht nachgewiesen werden, wesshalb die bessere Formel dieser Zersetzung folgende ist:

$$3(Hg_2O.SO_3)+NO_3+2N+6HO+9Hg.$$

Dieses basische Salz entsteht also durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die ursprüngliche Doppelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieselbe Verbindung könnte nun auch erhalten werden bei dem Kochen des Ammoniak-Turbiths mit verdünnter Kalilauge. Denn wie der Versuch bestätigt hat, verliert auch der Ammoniak-Turbith, welchen ich nach Kane durch Behandeln des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit darstellte, bei dem Kochen mit einer verdünnten Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak Schwefelsäure, welche in dem kalischen Filtrat nachgewiesen wurde. Gewöhnlich findet man angeführt, dass der Ammoniak-Turbith nicht vollständig durch Kali zerlegt werden könne. Versuche, die ich darüber anstellte, lassen keinen Zweifel, dass beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge eine totale Zerlegung ganz in derselben Weise wie bei den eben angeführten basischen Verbindungen hervorgebracht wird, so dass auch hier unter Ammoniakentwickelung zuletzt nur reines Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung würde nach den verschiedenen Betrachtungsweisen durch folgende Formeln ausgedrückt sein:

Nach der Annahme von Amidquecksilber.	Nach Millon.
$HgNH_2 + 4HgO.SO_3$.	$3HgO.HgNH_2 + SO_3 + HgO$.

Nach der Annahme von Mercuramin.	Nach der Annahme von Stickstoffquecksilber.
$N^{H_2}_{Hg_2}O + 2HgO.SO_3 + HgO$.	$Hg_3N + 2HgO.SO_3 + 2HO$.

Das bekannte eigenthümliche Verhalten der Quecksilberverbindungen und die nähere Verwandtschaft derselben zu Chlor, welches aus deren Salzen die Schwefelsäure auszutreiben vermag, liess vermuthen, dass auch auf diese Weise aus der schwefelsauren basischen Verbindung die entsprechende Chlorverbindung zu erhalten sei. Zu dem Ende wurde sowohl die basische schwefelsaure als auch die ursprüngliche Doppelverbindung durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch weiteres Behandeln dieser Lösung mit verdünnter Kalilauge ein weisser Niederschlag einer basischen Chlorverbindung erhalten, wie folgende angestellten Versuche zeigen.

Die ursprüngliche Doppelverbindung löst sich sehr leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wird nun eine solche Auflösung mit verdünnter Kalilauge kalt behandelt, so entsteht unter Ammoniakentwickelung ein weisser Niederschlag, wobei jedoch zu beobachten ist, dass man die salzsaure Lösung langsam in die verdünnte Kalilauge giesst, und dass solche stets im Ueberschuss vor handen ist.

Wird nun die durch Kali gefällte basische schwefelsaure Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und diese mit Wasser verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag ohne Entwickelung von Ammoniak, welcher bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Beide Niederschläge sind identisch wie später die Analysen zeigen werden. Diese weisse, schwere, erdige, dem weissen Präcipitat sehr ähnliche Verbindung, wird bei dem Trocknen bei + 115° C. im Luftbad gelb, ohne an Gewicht zu verlieren. Sie löst

sich in Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auf, schwerer dagegen selbst in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure und ist unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd wird dieser Körper ohne Entwickelung von Ammoniak gelöst, ebenso löst er sich auch bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung, wobei aber eine reichliche Ammoniakentwickelung stattfindet. Verdünnte Kalilauge wirkt nur wenig auf diese Verbindung ein, entzieht ihr aber immer durch längeres Kochen geringe Antheile Chlor, während zugleich eine Spur Ammoniak frei wird, dabei wird sie aber gelb und erhält eine körnige Beschaffenheit. Dagegen bewirkt concentrirte Kalilauge auch hier, ebenso wie bei den vorigen basischen Verbindungen allmählich eine totale Zersetzung mit Zurücklassung von reinem Quecksilberoxyd. Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung vollständig in Schwefelquecksilber und Chlorammonium.

Wird das getrocknete Pulver dieser Verbindung in einer Glasröhre anfangs schwach erhitzt, so wird es gelb und später braun, wobei die einzelnen Pulvertheilchen in eine hüpfende Bewegung gerathen. Diese Erscheinung hört bei zunehmender Temperatur auf, indem das Pulver fast dunkelbraun wird, während zugleich Wasser entweicht. Durch fortgesetztes Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen unter Entwickelung von salpetriger Säure, wobei zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem Sublimat von Calomel und einem glänzenden Spiegel von metallischem Quecksilber überzogen werden.

Bei den Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Verbindung wurde folgendermaassen verfahren. Um zu gleicher Zeit das Chlor aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags bestimmen zu können, wurde die Substanz in Wasser vertheilt und direct Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wobei sofort eine vollständige Zerlegung stattfand. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber wurde nun zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, und nach vier und zwanzigstündigem Stehen, der abgeschiedene Schwefel ab-

filtrirt. Dieses Filtrat diente mir zur Bestimmung des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd, während ein anderes Filtrat von dem Schwefelquecksilber zur Gewinnung von Chlorammonium direct in dem Wasserbade eingedampft wurde. Es lieferten die Analysen folgende Resultate:

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Doppelverbindung durch Fällen mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

1) 0,7980 Substanz gaben 0,8040 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6931 oder 86,8547 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess bei dem Eindampfen 0,0770 Chlorammonium, entsprechend 0,0202 oder 2,5313 p. C. Stickstoff oder 6,4035 p. C. Chlor.

2) 0,4130 Substanz gaben 0,4166 Schwefelquecksilber entsprechend 0,3591 oder 86,9491 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1102 Chlorsilber, entsprechend 0,0273 oder oder 6,6101 p. C. Chlor.

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der basischen schwefelsauren Verbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd durch Fällen mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

3) 0,7160 Substanz gaben 0,7164 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6175 oder 86,2430 p. C. Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,0698 Chlorammonium, entsprechend 0,0182 oder 2,5419 p. C. Stickstoff und 0,0463 oder 6,4664 p. C. Chlor.

4) 0,6576 Substanz gaben 0,6606 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5694 oder 86,6007 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1770 Chlorsilber, entsprechend 0,0437 oder 6,6453 Chlor.

Die Verbindung besteht daher aus:

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	86,8547	86,9491	86,2430	86,6007
Chlor	6,4035	6,6101	7,4664	6,6453
Stickstoff	2,5313	—	2,5419	—

und hieraus ergiebt sich die Formel:

$$N\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}Cl + 3HgO.$$

Denn:

			Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	5 Aeq.	= 500	86,8809	86,6618
Chlor	1 „	= 35,5	6,1685	6,5314
Stickstoff	1 „	= 14	2,4326	2,5366
Wasserstoff	2 „	= 2	0,3475	0,3569
Sauerstoff	3 „	= 24	4,1705	3,9133
		575,5	100,0000	100,0000

Die Einwirkung des Kalis auf die in Chlorwasserstoffsäure gelöste neutrale schwefelsaure Doppelverbindung ist daher bei der grossen Verwandtschaft des Chlors zu dem Quecksilber leicht zu erklären. Aus dem schwefelsauren Bimercurammoniumoxyd wird die Schwefelsäure durch Chlor ausgetrieben, unter Bildung von Wasser, Schwefelsäure und Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), welches noch durch das schwefelsaure Ammoniumoxyd in Lösung erhalten wird. Diese Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema erläutern

$$(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + NH_4O.SO_3) + ClH =$$
$$= N^{H_2}_{Hg_2}Cl + NH_4O.SO_3 + HO + SO_3.$$

Die Zersetzung dieser Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd durch Kali ist nun in der Art zu erklären, dass 5 Atome weisser Präcipität und 5 Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd durch 8 Atome Kali zerlegt werden, in 2 Atome der basischen Chlorverbindung, 8 Atome Ammoniak, 3 Atome Chlorkalium, 5 Atome schwefelsaures Kali und 2 Atome Wasser. Diese Bildungsweise kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden.

$$5(N^{H_2}_{Hg_2}Cl + NH_4O.SO_3.) + 8KO =$$
$$2(N^{H_2}_{Hg_2}Cl + 3HgO.) + 8(NH_3)$$
$$+ 3(ClK) + 5(SO_3.KO) + 2HO.$$

Einfacher ist die Bildung dieser Verbindung aus dem ihr entsprechenden basischen schwefelsauren Salz, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kali behandelt direct die entsprechende Chlorverbindung liefert und zwar nach dem Schema:

$$(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3 + 3HgO) + ClH + KO =$$
$$= (N^{H_2}_{Hg_2}Cl + 3HgO) + HO + SO_3KO.$$

Die Zersetzung dieses basischen Salzes bei höherer Temperatur kann ebenfalls durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$3(N^{H_2}_{Hg_2}Cl + 3HgO) = 3(Hg_2Cl) + NH_3$$
$$+ 2NO_3 + 3HO + 9Hg \text{ oder}$$
$$3(Hg_2Cl) + 2N + NO_3 + 6HO + 9Hg.$$

Es lässt sich nun die Formel für diese Verbindung ganz in derselben Weise wie bei dem vorhergehenden schwefelsauren Salz angegeben wurde, auf die Formeln nach den verschiedenen Betrachtungsweisen über diese Verbindungen übertragen.

Die Eigenschaft dieses Salzes, mit Chlorammoniumlösung gekocht unter Ammoniakentwickelung aufgelöst zu werden, liess vermuthen, dass auf diese Weise die der schwefelsauren Doppelverbindung entsprechende Chlorverbindung erhalten werden könne, was denn auch durch folgende damit angestellten Versuche bestätigt wurde. Wird nämlich dieses Salz in eine siedend heisse nicht zu concentrirte Chlorammoniumlösung nach und nach eingetragen, so löst es sich vollständig darin auf, und zwar unter Entwickelung von Ammoniak, setzt man aber mehr hinzu, als aufgelöst werden kann, so scheidet sich eine weisse basische Verbindung aus, gerade wie bei der Bereitung des ursprünglichen Doppelsalzes.

Bei dem Auflösen dieser Verbindung in Chlorammonium entsteht eine Doppelverbindung von Bimercurammoniumchlorür mit Chlorammonium neben der Bildung von Quecksilberchlorid, wodurch zugleich die Ammoniakentwickelung ihre Erklärung findet. Zwar bin ich noch gegenwärtig mit der Reindarstellung dieser Doppelverbindung nach dieser Methode beschäftigt, indem es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist auf diese Weise eine vollkommene Trennung herbeizuführen und das Doppelsalz chemisch rein darzustellen. Allein es ist, wie der Versuch und die Formel zeigt, und wie auch die mit der erhaltenen Salz-

lauge angestellten Versuche beweisen, keinem Zweifel unterworfen, dass sich diese Doppelverbindung wirklich gebildet habe.

Bei dieser Zersetzung wirken also die drei Atome Quecksilberoxyd des basischen Salzes zerlegend auf einen Theil des Chlorammoniums unter Entwickelung von Ammoniak und der Bildung von Quecksilberchlorid, während dagegen das Chlor fest mit der Basis verbunden bleibt und diese mit einem noch unzersetzten Antheil Chlorammonium die Doppelverbindung eingeht. Auch entsteht dieselbe Doppelverbindung bei dem Auflösen des weissen Präcipitats in einer Chlorammoniumlösung. Zu diesem Zweck muss man einen Präcipitat anwenden, welcher nur sehr wenig ausgewaschen wurde und mithin vollkommen frei von Quecksilberoxyd ist. Wird derselbe in diesem reinen Zustande mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst er sich ohne Ammoniakentwickelung und ohne Bildung von Quecksilberchlorid vollständig auf, und aus der gesättigten Lösung krystallisirt die reine Doppelverbindung.

Dieselbe verhält sich zu verdünnter Kalilauge in derselben Weise, wie die schon erwähnte Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd, indem auch hierbei wieder durch verdünnte Kalilauge ein weisser Niederschlag gebildet wird, welcher aus der basischen Chlorverbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd besteht.

Obgleich ich nun zwar gegenwärtig wegen Mangel an Zeit noch nicht im Stande bin, genaue Analysen von diesen eben besprochenen Verbindungen mitzutheilen, so kann ich aber dennoch nach den Versuchen, welche ich mit diesen von mir dargestellten Salzen unternommen habe, mit Gewissheit die Existenz derselben annehmen.

Es ergiebt sich nun aus dem Vorhergehenden, dass das Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), je nachdem es in Lösung oder festem Zustande sich befindet, durch Kali in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden kann, von denen die eine aus seinen Auflösungen in Ammoniaksalzen durch Kali als ein weisser Körper gefällt wird, welcher aus einer basischen Chlorverbindung

mit drei Atomen Quecksilberoxyd besteht; während die andere erhalten wird, wenn man den weissen Präcipitat direct mit Kali behandelt, wodurch derselbe in ein gelblich-weisses Pulver zerlegt wird, welches aus einer basischen Chlorverbindung mit nur 2 Atomen Quecksilberoxyd besteht. Hier haben wir also ein ganz ähnliches Verhältniss wie bei den oben erwähnten basischen schwefelsauren Bimercurammoniumoxydsalzen, wo wir gleichfalls das schwefelsaure Bimercurammoniumoxydsalz in Verbindung mit 2 oder 3 Atomen Quecksilberoxyd, je nachdem man die Lösung mit Wasser oder Kali behandelte, niedergeschlagen erhielten. Dieses letztere gelblich-weisse Pulver hat Kane auf diese Weise oder auch durch Behandeln des weissen Präcipitats dargestellt, und betrachtete diesen Körper als Quecksilberoxyamichlorid, welches der Formel entspricht $= HgNH_2 + HgCl + 2HgO$. Millon dagegen schreibt die Formel für diesen Körper: $2HgO, HgCl, HgNH_2$, welche später als Mercuraminchlorür angesehen und in folgende Formel umgeändert wurde: $N{}^{H_2}_{Hg_2}Cl + 2HgO$. Dieselbe lässt sich nach Rammelsberg auch betrachten als: $Hg_3N + HgCl + 2HO$. Wie die Darstellungsweise dieser basischen Chlorverbindungen gezeigt hat, kann derselbe gelblich-weisse Körper auch aus dem Ammoniak-Turbith erhalten werden, wenn man denselben in Chlorwasserstoffsäure löst und aus dieser Lösung die ihm entsprechende Chlorverbindung mit Kali fällt.

Wenn man nun den weissen Präcipitat als Ausgangspunkt dieser Chlorverbindungen betrachtet, wonach derselbe die Chlorverbindung des Bimercurammoniums darstellt, also Bimercurammoniumchlorür $N{}^{H_2}_{Hg_2}Cl$ ist, so leuchtet sofort ein, dass die aus demselben durch Kali oder Wasser erhaltenen Körper die basischen Zersetzungsproducte desselben sein müssen.

Kane erwähnt nun in seiner Abhandlung vom weissen Präcipitat: „Wird derselbe mit Kali, Natron, Kalk oder Baryt gemischt, so wird die Masse gelblich und Ammoniak entwickelt sich, doch ist die Zersetzung und bei jedem

Ueberschuss von Alkali die Austreibung des Ammoniaks niemals vollständig*).

Diese Eigenschaft des weissen Präcipitats findet man in jeder Abhandlung über denselben, so wie auch über den Ammoniak-Turbith übertragen, und ist desshalb anzunehmen, dass die Einwirkung des Kalis auf diese Amidverbindungen theils nicht in dem nöthigen concentrirten Zustande, theils nicht lange genug stattgefunden hat. Es war desshalb von besonderem Interesse eine noch mehr basische Verbindung durch Kochen jener Verbindungen mit Kali darzustellen, um damit den deutlichsten Beweis liefern zu können, dass die Zersetzung jener Amidverbindungen durch Kali an keine Grenze gebunden ist, und solche so lange fortschreitet als noch durch Kali zersetzbarer Körper wie hier das Amid oder Ammoniak zugegen ist.

Die Farbenveränderung, welche diese basischen Verbindungen durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erleiden, veranlasste mich daher auch, die bei der vorhergehenden Chlorverbindung eingetretene Erscheinung genauer zu beobachten, und die gelbe Verbindung, welche bei fortgesetztem Kochen mit Kali ziemlich lange eine constante Farbe beibehielt zu untersuchen.

Zu diesem Zweck nahm ich wieder die ursprüngliche schwefelsaure Doppelverbindung, löste sie in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte mit Kali das drei Atome Quecksilberoxyd enthaltende basische Chlorsalz. Die schwefelsaures Kali enthaltende kalische Lauge wurde abgegossen und der Niederschlag mit einer neuen Menge Kali und wenigem Wasser so lange gekocht bis die anfangs weisse Verbindung die betreffende gelbe Farbe erreicht hatte, worauf ich das Kochen unterbrach und den gelben Körper durch Auswaschen mit kochendem Wasser reinigte.

Dieser gelbe etwas körnige Körper besitzt dieselben Eigenschaften der vorher beschriebenen Verbindung und liefert auch bei höherer Temperatur in einer Glasröhre erhitzt unter denselben Erscheinungen ähnliche Zersetzungs-

---

*) Dies. Journ. VIII, 219.

producte als: Calomel, Wasser, Quecksilber, Stickstoff und salpetrige Säure.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgendes Resultat:

0,6126 Substanz gaben 0,6240 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5379 oder 87,8060 Quecksilber. Die Flüssig- von dem Schwefelquecksilber, welche vorher mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt und von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde, gab 0,1282 Chlorsilber, entsprechend 0,0317 oder 5,1746 p. C. Chlor. Also:

Quecksilber	87,8060
Chlor	5,1746

woraus folgende Formel hervorgeht:

$$N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Hg_2}Cl + 4HgO,$$

welche in 100 Theilen giebt:

			Berechnet.	Gefunden.
Quecksilber	= 6 Aeq.	= 600	87,7834	87,8060
Chlor	= 1 „	= 35,5	5,2084	5,1746
Stickstoff	= 1 „	= 14	2,0482	—
Wasserstoff	= 2 „	= 2	0,2926	—
Sauerstoff	= 4 „	= 32	4,6814	—
		683,5	100,0000	—

Auch nach dieser Formel lässt sich die Zersetzung bei höherer Temperatur durch folgendes Schema erklären:

$$6(N\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Hg_2}Cl + 4HgO = 6(Hg_2Cl) + NH_3 + 5NO_3$$
$$+ 9HO + 24Hg \text{ oder}$$
$$6(Hg_2Cl) + 2N + 12HO + 4NO_3 + 24Hg.$$

Durch fortgesetztes Tage langes Kochen mit immer neuen Mengen Kali wurden der Verbindung zuletzt sämmtliche Antheile Chlor und Stickstoff entzogen, und zurück blieb reines Quecksilberoxyd, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Nebenbei will ich bemerken, dass die von Hirzel analysirte basische Verbindnng, die man erhält, wenn man Quecksilberoxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Ammoniak anhaltend kocht, eine ähnliche Zusammensetzung zeigt. Nach der Annahme von Mercuramin erhielt dieses Salz folgende Formel: $\left(N\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Hg_2}\right\}O\,\genfrac{}{}{0pt}{}{2HgO}{2HgO}\right)PO_5$. Be-

trachtet man dasselbe dagegen als eine Verbindung des phosphorsauren Bimercurammoniumoxyds, so fällt das auffallende jener Formel weg, und die Verbindung erhält dann mit obigem Salz eine analoge Zusammensetzung mit der Formel $N^{H_2}_{Hg_2}O.PO_5.+4HgO$.

Aus diesen Untersuchungen geht nun hervor, dass folgende Salze, welche Bimercurammoniumoxyd enthalten, existiren:

1) $N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3+NH_4O.SO_3+2HO$.
(Das Muttersalz für die folgenden Verbindungen.)

2) $N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3+2HgO$. (Der Ammoniak-Turbith v. Kane.)

3) $2(N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3)+3HgO$.

4) $N^{H_2}_{Hg_2}O.SO_3+3HgO$.

5) $N^{H_2}_{Hg_2}O.NO_5+HO$. (Mitscherlich.)

6) $N^{H_2}_{Hg_2}O.NO_5+2HgO$. (Soubeiran.)

7) $N^{H_2}_{Hg_2}O.PO_5+4HgO$. (Hirzel.)

8) $N^{H_2}_{Hg_2}O.CO_2+2HgO$. (Millon.)

Ferner folgende basischen Salze, die Bimercurammoniumchlorür enthalten:

$N^{H_2}_{Hg_2}Cl+NH_4Cl$.
(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)

$N^{H_2}_{Hg_2}Cl+3HgO$.

$N^{H_2}_{Hg_2}Cl+4HgO$.

$N^{H_2}_{Hg_2}Cl$. (Der weisse Präcipitat von Kane.)
(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)

$N^{H_2}_{Hg_2}Cl+2HgO$. (Der gelbe Körper von Kane.)

Indem ich nun hiermit meine Untersuchungen über diesen Gegenstand beschliesse, will ich mir noch erlauben,

auf die erhaltenen Resultate gestützt, Einiges gegen die in der Einleitung kurz erwähnten theoretischen Ansichten über diese Verbindungen zu erwähnen.

Die Untersuchungen Hofmann's über die Ammoniake haben also bestätigt, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder Ammoniumoxyds auch durch Quecksilber substituirt werden könne; er nannte die je nach der Zahl der vertretenen Wasserstoffatome entstandene neue Basis entweder Mercurammonium oder Bimercurammonium u. s. w. Diesen Ammoniumquecksilberbasen entsprechend erkannte man in dem Mercuramin und in dessen sogenannten Salzen eine Ammoniumoxydbasis in Verbindung mit 2 Atomen Quecksilberoxyd, welche nach Millon, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Eigenschaften einer starken Basis besitzen sollte, die hauptsächlich darin beständen, dass das Quecksilberoxyd-Ammoniak oder Mercuramin Kohlensäure aus der Luft anziehe, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei mache und aus seinen Salzen durch Kali ohne Säure gefällt würde*).

Diejenigen Verbindungen nun, welche man als Salze dieses Mercuramins betrachtete, haben allerdings zufälliger Weise eine analoge Zusammensetzung mit dem sogenannten Mercuramin, während es sich aber aus dem genaueren Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen sofort ergiebt, dass man nicht das Recht hat, dieselben als Salze des Mercuramins zu betrachten. Denn aus diesen sogenannten Mercuraminsalzen, welche ganz in ähnlicher Weise gewonnen wurden, wie die oben beschriebenen Verbindungen, und auch dieselbe oder ähnliche Zusammensetzung besitzen, kann nicht, wie Millon angiebt, die complexe Basis (das Mercuramin) ohne Säure gefällt werden, indem, wie ich gezeigt habe, aus den Auflösungen dieser basischen Salze durch Kali stets wieder das entsprechende Salz erhalten wird.

Auch haben alle diese basischen Verbindungen die Eigenschaft mit Chlorammonium gekocht, sich unter Ammoniakentwickelung zu zersetzen, während hingegen

*) Dies. Journ. XL, 223.

schwefelsaures Ammoniak auflösend ohne Freiwerden von Ammoniak auf diese Salze wirkt.

Nach diesen Eigenschaften dieser Verbindungen ist es klar und einleuchtend, dass dieselben keine Salze des Mercuramins sein können, sondern nichts anderes sind, als basische Zersetzungsprodukte einer neutralen Verbindung.

Was nun das eigentliche Quecksilberoxyd-Ammoniak (Mercuramin) betrifft, so muss es späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, das Nähere darüber festzustellen, da dasselbe allerdings durch seine Fähigkeit Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, den Charakter einer starken Basis zu besitzen scheint.

Allein es ist bis jetzt nur die Verbindung mit Kohlensäure direct aus demselben dargestellt worden, die aber mit den eben erwähnten basischen Salzen ganz analoge Zusammensetzung zeigt und desshalb ebenfalls als ein basisches Salz betrachtet werden könnte. Es ist daher möglich, dass die Fähigkeit des Quecksilberoxyd-Ammoniaks (Mercuramin) Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, nur auf der grossen Neigung des Quecksilberoxyds zu dem kohlensauren Ammoniak beruht, indem das Quecksilberoxyd mit der grössten Begierde von dem kohlensauren Ammoniak aufgelöst wird. Auch kann man wohl mit einiger Gewissheit annehmen, dass, wenn man das Quecksilberoxyd auf das kohlensaure Ammoniak in derselben Weise und mit der Vorsicht, wie ich bei der Darstellung der Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak angeführt habe, einwirken lässt, eine analoge Doppelverbindung erhalten würde, indem ja auch hier wie bei dem schwefelsauren Ammoniak keine Ammoniakentwickelung stattfindet. So wie die von mir dargestellten basischen Salze Zersetzungsproducte einer neutralen Doppelverbindung sind, ebenso würden demnach auch die übrigen basischen Quecksilberammoniaksalze, welche unter dem Namen Mercuraminverbindungen bekannt sind, durch Behandlung mit dem entsprechenden Ammoniaksalz in ähnliche Doppelverbindungen übergeführt werden können, dass aber diese

basischen Salze die Fähigkeit haben sollen mit Ammoniaksalzen Doppelverbindungen einzugehen, ohne dabei den Mercuramin-Typus zu verlieren, muss als irrthümlich betrachtet werden, da ja, wie aus dieser Abhandlung hervorgeht, diese sämmtlichen basischen Verbindungen theils mit, theils ohne Ammoniakentwickelung auf die Ammoniaksalze zerlegend einwirken. Die von Mitscherlich dargestellte krystallisirte Verbindung, welche er als eine Doppelverbindung des salpetersauren Mercuramins mit salpetersaurem Ammoniak betrachtet, nach der Formel

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.2HgO.NO_5 + NH_4O.NO_5,$$

ist demnach nichts anderes als salpetersaures Bimercurammoniumoxyd mit Wasser, wie folgende Formel zeigt:

$$N^{H_2}_{Hg_2}O.2HgO.NO_5 + NH_4O.NO_5 =$$
$$= 2(N^{H_2}_{Hg_2}O.NO_5 + HO).$$

Die Eigenschaft der basischen Quecksilberammoniakverbindungen mit den Ammoniaksalzen entweder mit oder ohne Ammoniakentwickelung Verbindungen einzugehen, beweist, dass hier eine Zersetzung eigenthümlicher Art stattfindet, die in vorliegender Abhandlung ihre einfache Erklärung findet.

Denn wenn man z. B. Chlorammonium auf diese basischen Verbindungen (sogenannte Mercuraminsalze) einwirken lässt, so wird Quecksilberchlorid gebildet, während zugleich aus dem Chlorammonium Ammoniak frei werden muss, dasselbe hat aber hier nicht die Fähigkeit, wie auch die Versuche gezeigt haben, aus der Lösung ein Quecksilbersalz zu fällen; während, wenn man schwefelsaures Ammoniumoxyd anwendet, die in dieser Abhandlung beschriebene Doppelverbindung ohne Ammoniak gebildet werden muss.

Es geht demnach als Hauptresultat aus dieser Abhandlung hervor, dass die Mercuraminsalze Zersetzungsprodukte einer neutralen quecksilberhaltigen Verbindung sind.

Eine solche Verbindung haben wir nun in dem Doppelsalz des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak, in welchem das Bimercurammoniumoxyd die Basis bildet, welche die Fähigkeit hat, mit Metalloxyden, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Anschauungsweise die einfachste und ungezwungenste ist, auch lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das sogenannte Mercuramin nicht als selbstständige Basis betrachtet werden kann, sondern dass es vielleicht nichts anderes ist, als Bimercurammoniumoxyd in Verbindung mit Quecksilberoxyd, und die sogenannten Salze des Mercuramins basische Verbindungen des Bimercurammoniums oder des Bimercurammoniumoxyds darstellen.

Was die Betrachtungsweise des Mercuramins und der Mercuraminsalze als Tetramercurammoniumoxyd betrifft, so lässt sich einfach die Unmöglichkeit dieser Annahme durch die Formel selbst beweisen. Denn da alle diese Salze die Eigenschaft haben, mit Salmiak zusammengebracht Ammoniak zu entwickeln, so könnte, wie folgende Formel zeigt, die Zersetzung auf diese Weise keine Erklärung finden.

$$NHg_4O.2HO.SO_3 + NH_4Cl = NHg_4ClHO + NH_4O.SO_3.$$

Ein Blick auf diese Formel zeigt deutlich, dass eine Ammoniakentwickelung hier nicht möglich ist.

Indem ich hiermit diese Abhandlung beschliesse, sei es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zwenger, für seine gütige Anleitung meinen innigsten Dank abzustatten.

XIV.
Bemerkungen über die chemische Constitution der Epidote und Idokrase.

Von

Th. Scheerer.

(Aus d. Sitzungsber. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch.)

Im 43. Bande dies. Journ. S. 81—95 theilte Hermann eine Reihe von Epidotanalysen mit, durch welche er zu beweisen suchte, dass alle *Epidote*

1) unter ihren wesentlichen Bestandtheilen gegen 2 p. C. (in einigen Fällen sogar 2,64—2,73 p. C.) *Kohlensäure* und

2) neben Eisenoxyd zugleich auch beträchtliche Mengen von *Eisenoxydul* enthielten.

Auf den sich hieraus ergebenden Sauerstoffverhältnissen begründete er seine Theorie von der „Heteromerie" dieser Mineralien; denn wiewohl die von ihm analysirten Epidote verschiedene Zusammensetzungen zeigten, erschienen doch alle dem Gesetze unterworfen: dass die Sauerstoffsumme der Basen, $\dot{R} + \dddot{R}$, gleich war der Sauerstoffsumme der Säuren, $\dddot{Si} + \ddot{C}$, so dass das gemeinschaftliche Formel-Schema sämmtlicher Epidote, hinsichtlich dieses Sauerstoffverhältnisses, durch

$$(\dot{R}, \dddot{\bar{R}})_3(\dddot{Si}, \ddot{C})$$

ausgedrückt werden konnte. Zugleich gab ihm diess Veranlassung, daraus einen wesentlichen Stützpunkt für seine Meinung abzuleiten: die Kieselsäure, analog der Kohlensäure, sei aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt. Desshalb schrieb er jenes Formel-Schema

$$(\dot{R}, \dddot{\bar{R}})_2(\ddot{Si}, \ddot{C})$$

und suchte durch solche Vereinfachung jene Theorie wahrscheinlicher zu machen.

Diese theoretischen Ansichten stehen und fallen mit obigen zwei Thatsachen, worauf sie sich gründen. Dass letztere auf Irrthümern beruhen, ergiebt sich aus Folgendem.

In meiner Abhandlung über die chemische Constitution der Epidote und Vesuviane*) habe ich gezeigt, dass der von Hermann angegebene Kohlensäuregehalt nicht existirt, sondern dass das, was Hermann für Kohlensäure hielt, *Wasser* war. In neuester Zeit hat sich Hermann durch eigene Versuche**) von der Richtigkeit meiner Beobachtung überzeugt.

Was die zweite jener behaupteten Thatsachen betrifft, so ist dieselbe bereits früher von mehreren Beobachtern in Abrede gestellt worden. Rammelsberg, Stockar-Escher u. A. vermochten keine mit Sicherheit nachweisbare Spur von *Eisenoxydul* in den Epidoten aufzufinden. Nichts desto weniger hat Hermann neuerlich seine Behauptung eines solchen Eisenoxydulgehaltes wiederholt***). Sehen wir zu, wie es sich hiermit verhält.

Hermann benutzte bei seiner Analyse der Epidote die Erfahrung, dass gewisse durch Säuren unaufschliessbare Silicate aufschliessbar werden, wenn man sie bis zur angehenden Schmelzung erhitzt; er setzte daher die Epidote, vor ihrer Behandlung mit Säuren, einer starken Glühhitze in einem Ofen aus. Dass er auf diese Weise in allen so behandelten Epidoten (und Vesuvianen) Eisenoxydul finden musste, ist sehr natürlich; denn auch die sorgsamste Tiegelumhüllung konnte das Eisenoxyd der betreffenden Mineralien nicht vollständig gegen die reducirenden Wirkungen des Kohlenoxydgases schützen:

Die Prüfung der Epidote und ähnlicher Mineralien auf einen Eisenoxydulgehalt und die quantitative Bestimmung desselben kann, so weit unsere jetzigen Erfahrungen reichen, nach keiner anderen Methode sicher und genauer geschehen, als nach der, welche Rammelsberg bei der

---

*) Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 497—533. (Beiträge zur näheren Kenntniss des polymeren Isomorphismus.)

**) Dies. Journ. LXX, 321.

***) Ebendaselbst.

Ermittlung eines solchen Gehaltes in den Amphibolen und Augiten anwendete. Zusammenschmelzen des gepulverten Minerals mit Borax, Lösung der geschmolzenen Masse in verdünnter Salzsäure und Titrirung der Flüssigkeit mittelst übermangansaurem Kali; alles in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen. Ausser den bekannten Vorsichtsmaassregeln, welche hierbei erforderlich sind, will ich bei dieser Gelegenheit noch auf einige andere Umstände aufmerksam machen, deren Nichtbeachtung nur allzu leicht ein ungenaues Resultat herbeiführen kann.

1) Das gepulverte Mineral muss, vor seinem Zusammenschmelzen mit Borax, mit einem starken Magnete behandelt werden, um es von etwa darin vorhandenem Magneteisen und metallischem Eisen (wenn das Pulvern im Stahlmörser geschah) zu befreien. Sehr viele Epidote, Orthite, Vesuviane u. s. w. enthalten höchst fein vertheiltes, selbst durch die Lupe nicht wahrnehmbares Magneteisen eingemengt. Es muss ferner die grösste Sorgfalt darauf verwendet werden, dass keine organischen Stoffe — wie Staub, Papierfasern u. s. w. — das Mineralpulver verunreinigen.

2) Der Platintiegel, welcher zum Zusammenschmelzen des Minerals mit Borax dienen soll, muss zuvor einer besonderen Reinigung unterworfen werden. Alle Platintiegel, welche längere Zeit bei Mineralanalysen in Gebrauch gewesen sind, haben mehr oder weniger metallisches Eisen in ihre Masse aufgenommen. Glüht man einen solchen mit Seesand vollkommen blank gescheuerten Tiegel 20—30 Minuten lang so stark wie es sich nur mit Hülfe eines Gas- oder Spiritusgebläses (der Plattner'schen Spinne) erreichen lässt, so überzieht sich derselbe inwendig, besonders an seinem unteren Theile, mit einer Schicht von Eisenoxyd. Beim Glühen über einer gewöhnlichen Berzelius'schen Spirituslampe geschieht diess entweder gar nicht oder in weit geringerem Grade. Das auf solche Art als Oxyd ausgetriebene Eisen schafft man durch saures schwefelsaures Kali, Salzsäure u. s. w. fort, und wiederholt diesen Reinigungsprocess so lange, bis der Platintiegel

beim abermaligen Ausglühen seine innere blanke Oberfläche nicht mehr verändert.

3) Der angewendete — bis zum ruhigen Fluss geschmolzene, erkaltete und gepulverte — Borax muss einer genauen Prüfung hinsichtlich seiner Einwirkung auf Eisenoxyd unterworfen werden. Nach meinen Erfahrungen übt das aus gewöhnlichem käuflichen Borax erhaltene Boraxglas, bei seiner Zusammenschmelzung mit reinem Eisenoxyd, eine zwar geringe aber doch keineswegs zu vernachlässigende reducirende Wirkung auf letzteres aus. Man muss also entweder einen chemisch reinen Borax anwenden, oder den Grad der reducirenden Wirkung des betreffenden Boraxglases durch besondere Titrirversuche genau bestimmen *).

4) Die anderen zu den Versuchen angewendeten Reagentien, wie Salzsäure, Kohlensäure u. s. w. müssen natürlich ebenfalls sorgfältigen Prüfungen, die ich aber als bekannt voraussetzen kann, unterworfen werden. Was die Entwickelung einer reinen Kohlensäure betrifft, so verweise ich hierbei auf eine meiner früheren Abhandlungen **).

*) Das zu diesen Versuchen angewendete Eisenoxyd ward durch Auflösen von feinstem Stahldraht in Salpetersäure, Decantiren der klaren Lösung, Fällung mit Ammoniak, Aussüssen mit heissem Wasser, Trocknen, Feinreiben, Glühen in Sauerstoffgas, abermaliges Feinreiben und nochmaliges Glühen in Sauerstoffgas erhalten. Ein und dieselbe Menge Boraxglas — gewöhnlich wurden 6—7 Grm. genommen — mit verschiedenen Quantitäten Eisenoxyd (0,050—0,500 Grm.) zusammengeschmolzen, und diese Masse auf oben angegebene Weise behandelt und mit übermangansaurem Kali titrit, ergab stets einen kleinen *Eisenoxydulgehalt*, der sich in allen Fällen gleich blieb, wenn die nämliche Boraxsorte angewendet worden war. Bei verschiedenen Boraxsorten zeigten sich kleine Schwankungen. Der Hauptsache nach ergab sich, dass 6 Grm. Boraxglas, beim Zusammenschmelzen mit Eisenoxyd, 10 Milligrm. Eisenoxyd zu Oxydul reducirten (fast genau 1 C. C. der von mir angewendeten titrirten Lösung des übermangansauren Kalis entsprechend). Es scheint, dass diese Wirkung des Boraxglases von einer kleinen Menge Chlor (Chlornatrium) herrührt, die selbst nicht beim Schmelzen ausgetrieben wird. Geschmolzenes phosphorsaures Natron verhält sich ähnlich.

**) Pogg. Ann. LXXXVI, 91.

Vernachlässigt man die hier aufgezählten Vorsichtsmaassregeln, so kann man leicht einige Procent *Eisenoxydul* in Mineralien finden, welche nur Eisenoxyd oder doch um so viel weniger Oxydul enthalten.

Nach meinen wiederholten Bestimmungen kommt in den früher von mir und Richter untersuchten Epidoten *kein Eisenoxydul*, sondern das *Eisen ausschliesslich im Zustande des Oxyds* vor.

Um die Verschiedenheit der Hermann'schen analytischen Resultate von den meinigen — besonders in Betreff eines Kohlensäure- und Eisenoxydulgehaltes — vor Augen zu stellen, führe ich folgende Beispiele an.

Pistazit v. Bourg d'Oisans.

	Nach Hermann.	Nach mir.
Kieselsäure	37,60	37,56
Thonerde	18,57	20,78
Eisenoxyd	13,37	16,49
Eisenoxydul	5,55	0
Kalkerde	21,19	22,70
Magnesia	1,40	0,29
Kohlensäure	1,22	0
Wasser	0,46	2,09
	99,36	90,91

Pistazit v. Arendal.

	Nach Hermann.	Nach mir.
Kieselsäure	36,79	37,59
Thonerde	21,24	20,73
Eisenoxyd	12,96	16,57
Eisenoxydul	5,20	0
Kalkerde	21,27	22,64
Magnesia	0	0,41
Kohlensäure	2,31	0
Wasser	0,55	2,11
	100,32	100,05

Was im Vorhergehenden über die Epidote gesagt worden ist, kann grossentheils auch auf die *Idokrase* (Vesuviane) bezogen werden, doch mit Berücksichtigung folgender Umstände.

Nicht alle Idokrase enthalten chemisch gebundenes Wasser unter ihren wesentlichen Bestandtheilen. So ist z. B. der Idokras von Vilui, nach Hermann's und meinen Versuchen, vollkommen wasserfrei. Der von Hermann in einigen Idokrasen angegebene Kohlensäuregehalt beruht

auf demselben Irrthume wie bei den Epidoten. Von dem Wassergehalte gewisser Idokrase, wie er sich aus meinen und Richter's Versuchen ergiebt, haben sich später sowohl Magnus als Hermann überzeugt. Dass einige Idokrase kleine Mengen von Eisenoxydul enthalten, streitet nicht gegen meine Erfahrungen und Ansichten. Eben so gewiss aber ist es, dass in anderen Idokrasen, namentlich in denen von Ala, vom Vesuv und Eger in Norwegen, *kein Eisenoxydul*, sondern nur Eisenoxyd auftritt. Diess Resultat haben meine kürzlich angestellten Versuche von Neuem bestätigt. Die Hermann'schen Bestimmungen des Eisenoxydulgehaltes der Vesuviane werden von denselben Fehlerquellen influirt, wie die der Epidote. Da unter den wasserhaltigen Vesuvianen keine sind, welche sowohl von Hermann als von mir analysirt wurden, so lässt sich hier kein so unmittelbarer Vergleich wie bei den Epidoten anstellen.

In seinem neuesten, oben citirten Aufsatze über die Epidote und Vesuviane sucht Hermann seine Theorie der Heteromerie dadurch zu retten, dass er *die Function der verschwundenen Kohlensäure dem Wasser überträgt.* Er addirt den Sauerstoff des Wassers zu dem der Kieselsäure und findet, dass diese Summe — sowohl bei den Epidoten wie bei den Idokrasen — gleich sei der Summe des Sauerstoffs in sämmtlichen Basen, $\dot{R} + \dddot{R}$. In Folge hiervon leitet er für *beide Mineralspecies* das gemeinschaftliche Formel-Schema

$$(\dot{R}, \dddot{R})_5(\dddot{Si}, \dot{H})$$

oder vielmehr immer noch $(\dot{R}, \dddot{R})_2(\dddot{Si}, \dot{H})$ ab. Wasser oder Kohlensäure, je nach dem Bedarf, als gleichwerthige isomorphe Substanz neben Kieselsäure hinzustellen, heisst wirklich, aus der Noth eine Tugend machen! Es dürfte, um die Chemiker von dieser Gleichwerthigkeit zu überzeugen, nicht genügen, dass bei den Epidoten jene Summen nahe gleich ausfallen; bei den Vesuvianen weichen dieselben um so entschiedener von einander ab. Diess ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

Nach meinen und Richter's oben citirten Analysen sind diese Sauerstoffsummen:

	$\dddot{\text{Si}}+\dot{\text{H}}$ $\dot{\text{R}}+\dddot{\text{R}}$	Differenz.
1) bei den Epidoten		
v. Bourg d'Oisans	21,36—21,23	0,13
v. Arendal	21,41—21,29	0,12
v. Traversella	21,34—21,27	0,07
v. Guttannen	22,06—21,76	0,30
2) bei den Vesuvianen		
v. Ala	21,80—20,06	1,74
v. Vesuv	21,11—20,46	0,65
v. Eger in Norwegen	21,27—19,91	1,36
v. Vilui	19,79—21,01	1,22

Wir sehen also, dass es sich bei Hermann's Annahme der Ersetzung der Kieselsäure durch Wasser, nur um eine zufällige Gleichheit der Sauerstoffsummen bei den Epidoten handelt, eine Uebereinstimmung, die ihre Bedeutung bei den Vesuvianen bereits wieder verliert.

Schliesslich will ich noch einige Worte über eine Ansicht Rammelsberg's von der chemischen Constitution der Epidote beifügen. Bei Gelegenheit seiner Untersuchung einiger Zoisite*), von deren chemisch gebundenem Wassergehalt sich Rammelsberg überzeugte, spricht er die Meinung aus: der nicht mehr in Abrede zu stellende Wassergehalt aller Epidote sei wohl *kein ursprünglicher*, sondern ein, durch irgend welche spätere Einflüsse, *hinzugekommener*.

Um die Ursprünglichkeit des Wassergehaltes in Mineralien wie die Epidote von Bourg d'Oisans, Traversella, Arendal, Guttannen u. s. w. — und, in nothwendiger Consequenz, auch in den Idokrasen von Ala, vom Vesuv u. s. w. — zu verneinen, muss man die hervorstechendsten chemischen und physischen Eigenschaften dieser Mineralien, so wie gewisse charakteristische Umstände in der Art ihres Vorkommens, gänzlich unbeachtet lassen. Bei der Berechnung seiner Zoisit-Analysen hat Rammelsberg, von ihm selbst bestimmte Wassergehalte von 2,08—3,67 p. C. nicht in Anschlag gebracht. Diess ist unstatthaft. Denn *entweder* ist der Wassergehalt ein *ursprünglicher* und solchenfalls muss er in Rechnung gebracht werden, *oder* die verschiedenen Wassergehalte dieser Mineralien rühren von

*) Dies. Journ. LXX, 221.

einer mehr oder weniger fortgeschrittenen *Verwitterung* her und dann ist jede Berechnung von Atomproportionen, in dem hier allein geltenden Sinne, überflüssig und zwecklos.

Rammelsberg findet, bei Vernachlässigung jener Wassergehalte die Sauerstoffproportionen bei 6 verschiedenen Zoisiten schwankend zwischen den Grenzen $\dot{R}:\dddot{R}:\dddot{Si} = 1 : (2{,}00-2{,}16) : (2{,}95-3{,}36)$; er findet ferner als Durchschnitt von 28 Analysen verschiedener Epidote die mittlere Sauerstoffproportion $1 : 2{,}20 : 2{,}90$; dafür nimmt er in beiden Fällen ohne Weiteres die — allerdings — einfachere Proportion $1 : 2 : 3$ an.

Dass *Analysen, welche mit der erforderlichen Sorgfalt angestellt und beurtheilt wurden, Sauerstoffproportionen ergeben haben*

1) bei den Epidoten

$$\dddot{Si} : \dddot{R} : \dot{R} + (\dot{H}) = 12 : 9 : 4\tfrac{1}{2}$$

gleichbedeutend mit $[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 18 : 4\tfrac{1}{2}$

$$= 4 : 1 = (\dot{R})_3[\dddot{Si}]_4$$

2) bei den Vesuvianen

$$\dddot{Si} : \dddot{R} : \dot{R} + \dot{H} = 7 : 3 : 4\tfrac{1}{2}$$

gleichbedeutend mit $[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 9 : 4\tfrac{1}{2}$

$$= 2 : 1 = (\dot{R})_3[\dddot{Si}]_2$$

sind *feststehende Thatsachen*, welche nicht durch Meinungen und Ansichten bekämpft werden können. Ich verweise hierbei auf meine frühere, oben citirte Abhandlung über diese Mineralien.

Die Epidote und Vesuviane gehören grossentheils zu den so verbreiteten und so leicht in den frischesten und reinsten Krystallen zu erhaltenen Mineralspecies, dass es genauen Mineralanalytikern, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, nicht schwer fallen wird, sich von der vollkommnen Richtigkeit der von mir und Anderen vertheidigten Thatsachen zu überzeugen. Mehreren meiner hochverehrten wissenschaftlichen Freunde, wie Haidinger, Hausmann, Mitscherlich, Naumann und Wöhler habe ich Proben einiger der von mir untersuchten Epidote und Vesuviane mitgetheilt.

XV.

Anwendung des übermangansauren Kalis zur Bestimmung des Schwefels im Schiesspulver und anderen schwefelhaltigen Substanzen.

Von

S. Cloëz und **Er. Guignet.**

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1110.)

Wir wenden zur Oxydation des Schwefels das krystallisirte übermangansaure Kali an, welches frei von schwefelsauren Salzen ist.

Unser Verfahren, z. B. bei der Analyse des Schiesspulvers ist folgendes:

1 Grm. des Pulvers wird bei 100° vollständig getrocknet, der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt. Die getrocknete Substanz kocht man in einem kleinen Glaskolben unter zeitweiligem Zusatz von neuem Chamäleon so lange mit einer concentrirten Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hat.

Es ist nun sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure und aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt. In der Flüssigkeit ist Manganoxyd suspendirt, man kocht sie unter Zusatz von Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung desselben, was nur einige Minuten Zeit erfordert. Sollte sich das Oxyd nicht gut auflösen, was in zu verdünnten Lösungen der Fall ist, so concentrirt man durch Abdampfen und setzt von Neuem Salzsäure zu. In die Flüssigkeit bringt man sodann Chlorbaryum und etwas Salpetersäure, um die Schwefelsäure vollständig zu fällen und kocht die Flüssigkeit mit dem schwefelsauren Baryt, damit dieser dichter werde, filtrirt ab, und behandelt den Niederschlag wie gewöhnlich.

Diese Methode giebt so genaue Resultate, und ist so

bequem, dass wir sie den bisher üblichen Methoden den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu oxydiren, vorziehen.

In Fällen wo man sehr zahlreiche Schwefelbestimmungen zu machen hat könnte man selbst, statt den schwefelsauren Baryt zu wägen, ihn durch eine titrirte Chlorbaryumlösung bestimmen. Man erhält sehr genaue Resultate und die ganze Bestimmung erfordert kaum ¼ Stunde Zeit.

Wir glauben dass es möglich ist den Kohlenstoff, der wegen seiner grossen Zertheilung im Schiesspulver sich hierbei leicht und vollkommen oxydirt, auch in andern Körpern z. B. im Beinschwarz auf diese Weise bestimmen zu können.

Ebenso leicht ist die Analyse von Salzen, welche Schwefel enthalten. Das unterschwefligsaure Natron z. B. reducirt schon in der Kälte die Chamäleonlösung augenblicklich, wir haben es auf ähnliche Weise analysirt wie das Schiesspulver und folgende Zahlen erhalten:

1,000 Grm. krystallisirtes, käufliches unterschwefligsaures Natron gab 1,850 Grm. schwefelsauren Baryt, enthaltend 0,254 Grm. Schwefel. Die Rechnung verlangt nach der Formel $S_2O_2, NaO, 5HO$ 0,258 Grm. Schwefel. Aber nicht nur die sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, sondern auch die beständigsten Sulfurete werden durch das übermangansaure Kali vollständig oxydirt; ebenso wird der Schwefelkohlenstoff, der selbst durch kochende rauchende Salpetersäure keine Zersetzung erleidet, vollständig in schwefelsaures Kali und in Kohlensäure umgewandelt, wenn man ihn mit Chamäleonlösung kocht.

Verschiedene schwefelhaltige organische Körper, so namentlich das durch einen von uns entdeckte Schwefelbenzoylsulfhydrat, verhielten sich ganz eben so und wir glauben desshalb, dass man die bisherigen Arten der Analyse solcher Verbindungen mit Vortheil durch unsere Methode wird ersetzen können.

Endlich bietet bei einer gewissen Classe schwefelhaltiger Verbindungen die Anwendung des übermangansauren Kalis ganz besondere Vortheile, so bei Analyse

der Polysulfurete und Schwefelwasserstoff-Alkaliverbindungen, man braucht keinen Verlust an Schwefel in Folge einer Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu befürchten, wenn die Flüssigkeit fortwährend alkalisch erhalten wird.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über diese Methode der Schwefelbestimmung machten wir folgende, nicht uninteressante Beobachtungen über die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf einige organische Substanzen.

Die Kohlenwasserstoffe mit kleinerem Aequivalent, wie Benzin, reduciren das übermangansaure Kali schon in der Kälte sehr leicht und geben nur kohlensaures oder doppelt-kohlensaures Kali; die Kohlenwasserstoffe mit höherem Aequivalent geben aber in derselben Zeit neben kohlensaurem Kali, sehr bestimmte Oxydationsproducte. So giebt das Naphtalin Phtalsäure und zwar besser als nach allen bisherigen Methoden zur Darstellung dieser Säure.

Campher reducirt die Chamäleonlösung bei anhaltendem Kochen unter Bildung von camphersaurem Kali. Alkohol wirkt nicht sehr gut auf das krystallisirte und gepulverte übermangansaure Kali, in Folge der geringen Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol, es entsteht essigsaures Kali und unter denselben Umständen giebt der Holzgeist kohlensaures und ameisensaures Kali.

Die Fettsäure giebt mit Chamäleon bernsteinsaures Kali.

Stearinsäure giebt nur ein Gemenge aus stearinsaurem und kohlensaurem Kali; Benzoësäure wirkt auf ähnliche Art, ein Theil derselben giebt benzoësaures Kali, der andere Theil wird vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt, welche entweicht.

Anilin reducirt in der Kälte die Chamäleonlösung, es entsteht oxalsaures und kohlensaures Kali. Das Ammoniak endlich zersetzt gleichfalls die Lösung des übermangansauren Kalis in der Kälte unter Stickstoffentwickelung.

XVI.
Neue Beobachtungen über die oxydirenden Eigenschaften des übermangansauren Kalis.

Von

Péan de Saint-Gilles.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1143.)

Im ersten Theil meiner Untersuchungen (s. d. J. LXXIII. p. 470) habe ich gezeigt, dass es möglich ist die unterschwefligsauren, schwefligsauren und Schwefelverbindungen vollständig und rasch in schwefelsaure Salze umzuwandeln. Ich gab damals die Bedingungen dieser Umbildung an und zeigte, dass sie abhängen von dem sauren oder alkalischen Zustand des Mittels, sowie dass die Oxydation nur bei saurer Reaction vollständig ist. Bei Gelegenheit einer Arbeit über die Analyse des Schiesspulvers sind nun Cloëz und Guignet namentlich in Bezug auf das unterschwefligsaure Natron und die alkalischen Schwefelverbindungen zu Resultaten gelangt, welche die von mir schon früher angegebenen vollkommen bestätigen. Ich finde mich dadurch veranlasst, schon vorläufig einige Beobachtungen zu veröffentlichen, welche ich bei einer ausgedehnteren Arbeit über die Oxydation der niedrigen Säuren des Schwefels gemacht habe.

A. a. O. bezeichnete ich eine Schwierigkeit, welcher man bei vollständiger Oxydation der alkalischen Sulfüre begegnet; sie geben nämlich mit überschüssigem übermangansauren Kali zusammengebracht öfters einen Niederschlag von Schwefel, der mit dem abgeschiedenen Manganüberoxyd innig gemengt bleibt und selbst durch längere Digestion nicht völlig entfernt werden kann. Folgendes Verfahren hebt diese Schwierigkeit.

Man kocht das Sulfür mit 1—2 Grm. reinem Kali und fügt im Augenblicke des Kochens irgend ein jodsaures

Alkali*) in Ueberschuss zu. Hierdurch wird ein Theil des Schwefels oxydirt, indem er das jodsaure Salz zu Jodür reducirt, der übrige Theil bildet einen sehr zertheilten milchigen Niederschlag und kann durch Kochen während 2—3 Minuten vollständig oxydirt werden. Dass hierbei sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, zeigen folgende Versuche:

1) 10 C. C. Schwefelnatriumlösung wurden mit überschüssigem jodsauren Salz behandelt, die Flüssigkeit mit einer Säure gesättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt wog 0,097 Grm. entsprechend 0,0133 Grm. Schwefel.

2) Wenn man voraussetzen kann, dass das Sulfür vollständig in schwefelsaures Salz umgewandelt wird, so muss man durch Bestimmung des durch Reduction entstandenen Jodürs die Menge des freigewordenen Sauerstoffs und folglich die des vorhandenen Schwefels berechnen können. Ich habe das Jodür mittelst übermangansauren Kalis und und einer titrirten Eisenlösung bestimmt und für 10 C. C. derselben Schwefelnatriumlösung erhalten:

Durch das Sulfür absorbirter Sauerstoff 0,0268 ($O_4 = 400$).
Diesem entsprechender Schwefel 0,0134 ($S = 200$).

Ich habe die Bildung des Schwefelniederschlags sogar vermeiden können, indem ich das Schwefelalkali vorher mit einer ammoniakalischen Zinksalzlösung fällte. Das Schwefelzink löst sich vollkommen in übermangansaurem Kali.

Reines Ammoniak reducirt in der Kälte die Chamäleonlösung kaum, oder wenigstens nur nach langer Zeit; **) durch Kochen tritt zwar eine Reaction ein, geht aber nur langsam vorwärts; dem ohngeachtet muss man Ammoniak mit viel Vorsicht anwenden, wie folgende Thatsachen zeigen:

*) Man kann zu dem Zwecke die von Millon angegebene Lösung von Jod in mit Schwefelsäure versetztem chlorsauren Kali anwenden, die Lösung muss mit einem Alkali übersättigt sein.

**) Mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetztes concentrirtes Ammoniak verändert sich nicht sogleich in zerstreutem Lichte, sondern entfärbt sich erst nach Verlauf einer halben Stunde.

Ich habe schon früher gezeigt, welche innige Beziehungen zwischen den Reactionen der Ameisensäure und denen der Cyanwasserstoffsäure auf die Chamäleonlösung stattfinden, dass sich zwar in alkalischem Mittel die Cyanwasserstoffsäure wie die Ameisensäure oxydirt, dabei aber mehr Sauerstoff aufnimmt als ihr Kohlenstoff bei einer Oxydation zu Kohlensäure erfordert oder, was dasselbe ist, mehr als die Cyanwasserstoffsäure braucht um in Cyansäure umgewandelt zu werden. Die Thatsache, dass die Cyanwasserstoffsäure durch Vereinigung von Ammoniak und Ameisensäure unter Austreten von Wasser entstehen kann, veranlasste mich die Wirkung der alkalischen Chamäleonlösung auf das ameisensaure Ammoniak zu untersuchen, wobei ich fand, dass ausser der Ameisensäure auch ein grosser Theil der Elemente des Ammoniaks oxydirt wird. Bei Oxydation einer kleinen Quantität eines ameisensauren Salzes, in Gegenwart von viel überschüssigem Ammonik wurde 10 und 15 mal mehr Sauerstoff absorbirt, als das Salz allein aufgenommen hätte.

Aehnliche Erscheinungen zeigen die Jodüre.

XVII.

Ueber eine durch Oxydation der Aepfelsäure erhaltene Säure.

Von

Dessaignes.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 2.) p. 76.)

Ich habe früher unter dem Namen Tartronsäure eine durch Oxydation der Weinsäure erhaltene Säure beschrieben, welche nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_8H_{12}O_{12} = C_6H_8O_{10} + C_2H_4O_2.$$

Die Aepfelsäure müsste durch eine ähnliche Oxydation eine Säure, $C_6H_8O_8$, geben:

$$C_8H_{12}O_{10} = C_6H_8O_8 + C_2H_4O_2.$$

Diese mit Barral's Nicotinsäure identische oder isomere Säure würde das in der Oxalsäurereihe zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure fehlende Glied sein, und würde ausserdem in ihrer Zusammensetzung zu der Tatronsäure in denselben Beziehungen stehen, wie die Bernsteinsäure zu der Aepfelsäure. Ich will diese Säure vorläufig *Malonsäure* nennen, bis ihre Identität mit der Nicotinsäure nachgewiesen ist.

Sie entsteht bei Oxydation der freien Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali, aber nur als ein secundäres Product und in Vergleich zur angewendeten Aepfelsäure in sehr geringer Menge. Behufs ihrer Darstellung bringe ich in eine wenig concentrirte Lösung von Aepfelsäure ein Stück saures chromsaures Kali, füge ein zweites zu, wenn die Wirkung des ersten erschöpft ist und vermeide das Erwärmen der Mischung durch Einsetzen des Gefässes in kaltes Wasser. Die Flüssigkeit entwickelt Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure und wird nacheinander grün, blau und endlich braun gefärbt. Letztere Färbung tritt ein, wenn man vom chromsauren Kali fast eben so viel angewendet hat, als die Aepfelsäure im trockenen Zustand wiegen würde. Ich setze nun Wasser hinzu, erwärme gelinde und fälle fast alles Chromoxyd durch einen grossen Ueberschuss von Kalkmilch. Der Niederschlag wird durch Filtration und Pressen von der grünlichen Flüssigkeit getrennt und diese durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Er enthält eine bedeutende Menge chromsaures Bleioxyd. Beim Behandeln mit Salpetersäure, wenn diese nicht im Ueberschuss angewendet wird, löst sich nur das organische Salz auf.

Die Flüssigkeit wird filtrirt und $\frac{1}{2}$ davon mit Ammoniak gesättigt. Das Bleisalz bildet sich wieder in Form weisser Flocken, welche nach einigen Stunden viel dichter werden; es wird gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt die Flüssigkeit filtrirt und bei sehr schwacher Wärme eingedampft, sie giebt dann krystallinische Blättchen, die in einem grünlichen oder bläulichen Syrup, der schwer und undeutlich krystallisirt, enthalten sind. Dieser Syrup besteht aus Aepfelsäure, die etwas Chromoxyd enthält und

wiegt bei den bestgeleiteten Oxydationen mindestens so viel als die Krystalle. Letztere lässt man auf Papier abtropfen und reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Der zweifach-äpfelsaure Kalk wird langsam von saurem chromsauren Kali oxydirt, ich konnte aber dabei nie die Bildung der Malonsäure beobachten; es entsteht im Gegentheil sehr viel oxalsaurer Kalk. Auch Bleiüberoxyd wirkt auf die freie Aepfelsäure in der Kälte ein, aber auch hierbei konnte ich die Entstehung der neuen Säure nicht wahrnehmen.

Die *Malonsäure* bildet grosse rhomboëdrische Krystalle von blättriger Structur. Sie ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol und schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle ungefähr ½ p. C. mechanisch eingeschlossenes Wasser und werden undurchsichtig, sie schmelzen bei 140°, bei 150° schäumt die Masse und entwickelt Kohlensäure. Sie destillirt ohne Rückstand zu lassen, das Destillat enthält Essigsäure und unveränderte *Malonsäure*, welche durch eine zweite Destillation leicht zu trennen ist. Ich habe die Essigsäure an ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem Bleisalze erkannt, ihre Bildung erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_8O_8 = C_4H_8O_4 + C_2O_4.$$

Bei der trockenen Destillation des zweifach-malonsauren Ammoniaks erhielt ich sogar essigsaures Ammoniak, Kohlensäure und zweifach-kohlensaures Ammoniak.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich die neue Säure unter Färbung. Ihre verdünnte Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen pulverigen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen schwärzt, Goldchlorid wird beim Erwärmen mit der Säurelösung reducirt. Concentrirte Malonsäure wird durch essigsaures Kali nicht gefällt, giebt aber mit essigsaurem Kalk oder Baryt und mit salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, welche sich in zugesetztem Wasser lösen. Das Silbersalz schwärzt sich nicht beim Kochen. Neutrales malonsaures Ammoniak fällt die Kalk-, Baryt-, Silber- und Quecksilbersalze; es

entfärbt das Eisenchlorid fast vollständig und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak nicht.

Die neutralen Salze mit Kali und Ammoniak sind zerfliesslich, krystallisiren aber in trockener Luft; die sauren Salze derselben Basen krystallisiren leicht in grossen und gut ausgebildeten Krystallen. Das neutrale Silbersalz bildet ein krystallinisches Pulver, das Barytsalz seideglänzende Büschel und das Kalksalz kleine durchsichtige Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.
C_6	34,30	34,51	34,61
H_8	3,89	3,93	3,85
O_8			61,54
			100,00

Das aus saurem malonsauren Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd dargestellte Silbersalz enthielt 67,65 und 67,97 p. C. Silber; die Rechnung erfordert nach der Formel $C_6H_4Ag_2O_8$ 67,92 p. C.

Die Analogien zwischen der Malonsäure und der Oxalsäure sind einleuchtend: ebenso wie die letztere sich in Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt, spaltet sich die Malonsäure in Kohlensäure und in Essigsäure; dagegen zeigt sie mit der Bernsteinsäure, welche in der Reihe nach ihr folgt, nicht die Abstufung der chemischen Functionen, welche die wahre Homologie bezeichnet.

XVIII.
Ueber die Pyrogallussäure.

Von

Anton Rosing.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1139.)

(Fortsetzung von Bd. LXXI. p. 325. dies. Journ.)

Obgleich die procentige Zusammensetzung der Pyrogallussäure schon länger und mit Genauigkeit bestimmt worden ist, herrschen doch über ihr Aequivalent noch

Zweifel, und es sind von verschiedenen Chemikern die folgenden aus der Bleiverbindung abgeleiteten Formeln aufgestellt worden:

$$C_8H_4O_4 ; C_6H_3O_3 ; C_{12}H_6O_6.$$

Man war gezwungen das Bleisalz zu diesen Bestimmungen zu nehmen, da die Pyrogallussäure sich weder mit Ammoniak, noch mit den anderen Alkalien verbindet und ihre Salze mit anderen Metalloxyden eine noch schwankendere Zusammensetzung haben, als die Bleiverbindung. Ich bemühte mich daher aufs Neue das Bleisalz darzustellen, viele Analysen zeigten mir aber, dass selbst bei Anwendung eines vollkommen weissen Productes, das man durch Waschen des Niederschlages mit essigsäurehaltigem Wasser bei abgeschlossener Luft erhält, keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden.

Ich suchte nun andere Verbindungen darzustellen, welche beständiger und weniger dem oxydirenden Einfluss der Luft unterworfen sind, und wählte dazu Oxyde mit schwächeren basischen Eigenschaften. Schon Braconnot erwähnt einer Verbindung der Pyrogallussäure mit Thonerde die durch Auflösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in wässriger Pyrogallussäurelösung erhalten wird; ich glaube aber dass sich auf solche Weise keine wahre chemische Verbindung bildet. Es findet hierbei eine einfache Lösung unter Oxydation der Säure statt, denn die Flüssigkeit ist bedeutend gefärbt und liefert beim Verdampfen keine Krystalle, wie Braconnot angiebt, sondern einen harzartigen Rückstand. Das Chromoxyd, Eisenoxyd und Uranoxyd gaben mir keine besseren Resultate, sie verhalten sich wie Thonerde.

Dagegen erhielt ich mit Antimonoxyd eine wahre und bestimmte Verbindung der Pyrogallussäure.

Um dieselbe darzustellen, giesst man in eine kochende Lösung von Brechweinstein eine ziemlich concentrirte Pyrogallussäurelösung, worauf sich bald schöne, weisse und perlmutterglänzende Blätter ausscheiden. Nach dem Absetzen des Niederschlags decantirt man die Flüssigkeit, dieselbe giebt nach dem Erkalten Krystalle von saurem weinsauren Kali. Den Niederschlag wäscht man auf einem Filter mit

kochendem Wasser und trocknet ihn bei 100°. Die auf solche Weise dargestellten Krystalle zerfallen bei leichtem Reiben zwischen den Fingern zu Pulver, das sich wie Talk anfühlt und sind vollkommen unveränderlich an der Luft, selbst beim Erhitzen auf 130°. Sie sind unlöslich in Wasser und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, lösen sich aber leicht in schwacher Chlorwasserstoffsäure. Salpetersäure reagirt auf diese Antimonverbindung ebenso wie auf die Pyrogallussäure selbst.

Wenn man die Lösungen des Brechweinsteins und der Pyrogallussäure in der Kälte mischt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und man erhält ihn nicht mehr in so bestimmten Krystallen.

Bei der Analyse dieser Verbindung bestimmte ich das Antimon als Schwefelantimon und erhielt folgende Zahlen:

C	27,26	27,59	27,75	27,88
H	2,09	2,18	2,20	2,19
Sb	46,70	—	46,52	—
O	—	—	—	—

Die Analysen I. und II. wurden mit Verbindung von einer, III. und IV. mit solcher von verschiedenen Darstellungen gemacht.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$C_{12}H_5SbO_6,$$

welche erfordert: C = 27,37; H = 1,90; Sb = 46,38.

Die Verbindung kann desshalb als pyrogallussaures Antimonyl betrachtet werden:

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\SbO_2\end{matrix}\right\}O_6,$$

und es ist hiernach kaum mehr zweifelhaft, dass die Pyrogallussäure die Formel habe:

$$C_{12}H_6O_6.$$

Ich habe in meiner ersten Abhandlung angeführt, dass sich die Pyrogallussäure in Schwefelsäuremonohydrat löst. Diese Lösung ist schwach gelblich und vollkommen klar, nach einiger Zeit gerinnt sie zu einer weissen Masse, welche, wenn man sie auf porösen Ziegelsteinen von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen sucht, sich aufs

Neue verflüssigt. Löst man die Substanz in Wasser und sättigt die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, so scheint die abfiltrirte Flüssigkeit ein Barytsalz einer gepaarten Schwefelsäure zu enthalten, das sich aber, selbst wenn man durch Abhaltung der Luft die Oxydation verhindert, beim Eindampfen zersetzt.

Wenn man die Pyrogallussäure mit concentrirter Kalilauge mischt und das Ganze so lange kocht, bis es syrupartig geworden ist, so erstarrt es beim Erkalten zu einer schwarzen, krystallinischen Masse. Durch Zusatz von Schwefelsäure entwickelt sich aus derselben viel Kohlensäure und bei der Destillation erhält man nun ein Product, in welchem leicht Essigsäure zu erkennen ist. Löst man eine andere Portion der schwarzen Masse in Wasser und setzt überschüssige Essigsäure zu, so erhält man durch Fällung mit Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Hiernach könnte man die durch Kali bewirkte Spaltung der Pyrogallussäure durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{12}H_6O_6 + 14O = C_4H_2O_8 + C_4H_4O_4 + 4CO_2.$$

In meiner ersten Abhandlung zeigte ich ferner, dass sich bei der bekannten Braunfärbung der Pyrogallussäure unter dem Einfluss des Ammoniaks ein stickstoffhaltiger, neutraler und nicht krystallisirter Körper bildet, den ich Pyrogalleïn nannte. Ich habe, da meine Analysen mit Producten von verschiedener Bereitung nicht übereinstimmten, seine Zusammensetzung nicht angeben können. Diese Verschiedenheit im Producte rührt in mehreren Fällen von zu kurzer Einwirkung des Ammoniaks her; gegenwärtig stelle ich das Pyrogalleïn auf folgende Weise dar: ich löse die Säure in wässrigem Ammoniak und setze diese Lösung auf flachen Schalen, um eine möglichst grosse Oberfläche zu haben, während ungefähr 14 Tagen der freien Luft aus, während von Zeit zu Zeit immer Ammoniak zugesetzt wird. Darauf lasse ich einen Strom von Sauerstoffgas während einiger Stunden durch die Flüssigkeit streichen, dampfe sie im Wasserbad ein und trockne bei 100° bis die braune Masse nicht mehr an Gewicht abnimmt. Auf solche Weise glaube ich das End-

product der Reaction zu erhalten, denn es änderte sich die Zusammensetzung desselben nicht als es aufs Neue mit Ammoniak befeuchtet und der Luft ausgesetzt wurde.

Die Analyse ergab:

	I.	II.
C	44,86	44,74
H	4,28	4,12
N	17,42	17,88
O	—	—

Diess entspricht den Formeln

$$C_{18}H_{12}N_2O_{10} \text{ oder } C_{36}H_{20}N_6O_{20},$$

welche erfordern:

$$C = 45,00; H = 4,16; N = 17,50; O = 33,33.$$

Ich will erst durch wiederholte Versuche die Zusammensetzung dieser Verbindung völlig feststellen; die Art ihrer Bildung kann man durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$3(C_{12}H_6O_6) + 6NH_3 + 18O = 16HO + C_{36}H_{20}N_6O_{20}.$$

Diese Gleichung ist analog der, welche die Entstehung des Orceïns erklärt:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 4O = 2HO + C_{14}H_7NO_6.$$

Das Pyrogalleïn giebt mit einer grossen Anzahl von Metallsalzen braune Niederschläge, welche aber durch das Auswaschen zersetzt werden.

XIX.

Uber das Mandarinöl *(essence de mandarine)*.

Von

S. de Luca.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 21.) p. 904.)

Die Früchte von *Citrus bigaradia sinensis* und von *Citrus bigaradia myrtifolia*, gewöhnlich unter dem Namen *Mandarinen* bekannt, sind kleine Orangen, deren Schale sehr angenehm riecht und deren in mehrere Fächer abge-

theiltes Innere, sehr angenehm und schwach süss schmeckt. Die Pflanze, welche diese Früchte trägt, kommt sehr häufig in Sicilien, gewissen Theile von Calabrien, in China, Algier und verschiedenen anderen Gegenden Europas vor.

Das in den Zellen der Schale der Mandarinen enthaltene ätherische Oel kommt nicht in den Handel, vielleicht wegen des etwas hohen Preises der Früchte. Ich habe mir dasselbe theils selbst dargestellt durch Auspressen von 500 Stück Mandarinen, theils das von meinem Freunde Anca in Palermo gewonnene, zur Untersuchung verwendet.

Das durch Auspressen dargestellte Mandarinöl ist blass goldgelb, klar und ausserordentlich beweglich; sein Geruch ist sehr angenehm und verschieden von dem der Citrone und Orange; sein Geschmack, keineswegs unangenehm, errinnert an den der Orangenschale. Es siedet und destillirt genau bei 178°, und hinterlässt nur sehr wenig Rückstand, welcher die kleine Menge der gelbfärbenden Substanz enthält. Das destillirte Product ist farblos, und riecht und schmeckt wie das rohe Oel. Es ist leichter als Wasser, seine Dichte ist bei 10° gleich 0,852 und war dieselbe bei verschiedenen Proben, welche zu Anfang, während und am Ende der Destillation untersucht wurden; zu einer anderen Zeit und mit einer andern Probe des Oeles fand ich die Dichte 0,8517 bis 12°.

Dieses ätherische Oel scheint keinen sauerstoffhaltigen Körper zu enthalten, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{16}$ ausgedrückt. Die mit drei Proben nach Piria's Methode ausgeführten Analysen ergaben:

	I.	II.	III.		Berechnet.
Kohlenstoff	87,48	87,45	87,70	C_{20}	88,2
Wasserstoff	11,97	11,97	11,96	H_{16}	1,8
	99,45	99,42	99,66		100,00

Das Oel ist unlöslich in Wasser, welchem es aber durch Schütteln seinen Geruch ertheilt; es ist löslich ungefähr im zehnfachen Volumen Alkohol und löst sich in allen Mengen in Schwefelkohlenstoff, wesshalb dieser vortheilhaft zum Ausziehen des Oels angewendet werden kann; es ist auch in Aether und in krystallisirbarer Essigsäure löslich. Es

löst Jod, Brom, Harze, Oele, Wachs, Phosphor, Schwefel und mischt sicht mit andern ätherischen Oelen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte roth, diese Färbung verschwindet aber durch Zusatz von Wasser und geht über in Gelb, wobei Trübung eintritt; in der Wärme wird das Oel von Schwefelsäure geschwärzt, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Kalte Salpetersäure greift das Oel nicht an, es färbt sich nicht roth, sondern gelb, wie das rohe Oel; warme Salpetersäure wirkt aber leicht darauf ein, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und Wasser fällt nun eine gelbe, unlösliche und beinahe feste Substanz aus.

In der Kälte absorbirt das Oel trocknes Chlorwasserstoffgas und färbt sich braun, concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt es gleichfalls braun bei gewöhnlicher Temperatur und giebt nach 2—3 tägigem Contact eine krystallisirte, eigenthümlich riechende Substanz, deren Zusammensetzung durch $C_{20}H_{16}, 2HO$ ausgedrückt wird.

Dieser Körper ist ein Bihydrochlorat, er entsteht durch directe Verbindung des Oeles mit Chlorwasserstoff, hat die Form kleiner durchsichtiger Blättchen, ist schmelzbar, flüchtig, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und in Aether.

Das ätherische Oel giebt mit Alkohol und Salpetersäure gemischt einen krystallisirten Körper, wahrscheinlich das Hydrat; ich erhielt aber zu wenig um ihn genau untersuchen zu können.

Das reine Oel sowohl, als auch seine alkoholische, essigsaure, ätherische etc. Lösung fluorescirt, fast wie schwefelsaure Chininlösung. Das rohe Oel zeigt diese Erscheinung nicht, vielleicht weil dessen gelbfärbender Bestandtheil diess verhindert.

Endlich dreht das Oel die Polarisationsebene nach Rechts und zwar wie sich Berthelot im Biot'schen Apparat mit den verschiedensten Proben des Materials überzeugt hat um 111,5° auf die Uebergangsfarbe bezogen, ein Drehungsvermögen, das auf den rothen Strahl bezogen gleich 85,5° ist. Es besitzt also ein grösseres Drehungsvermögen

als das Terpentinöl, Citronen-, Orangen- und Bergamotöl, welche mit ihm gleiche Zusammensetzung haben.

Mit einem Worte, dieses natürliche Oel ist gut charakterisirt, sowohl durch die Beständigkeit seiner physikalischen Eigenschaften, Dichte, Kochpunkt, Rotationsvermögen, als durch diejenigen seiner chemischen Eigenschaften und ist das erste Beispiel eines natürlichen Oeles von solcher Homogenität.

XX.
Ueber das Platincyanäthyl.

Von

Karl v. Thann.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissens. XXXI. Bd. No. 18).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Redtenbacher unternahm ich die Darstellung des Aethers der Platinblausäure, welcher den übrigen Platincyanverbindungen analog schöne optische Eigenschaften versprach.

Ich versuchte zuerst die Darstellung desselben, indem ich Jodäthyl auf Platincyansilber einwirken liess. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat nach mehrtägigem Stehen die gelbe Farbe des Jodsilbers hervor; zur Vollendung des Vorganges habe ich die Röhre im Wasserbade erhitzt, nach einigen Stunden verschwand die Flüssigkeit fast vollständig; ich behandelte dann die Substanz mit starkem Alkohol; das Filtrat hinterliess beim Verdunsten im luftleeren Raume nur eine sehr geringe Menge eines gelblichen dichroitischen (gelb und violett) Rückstandes, so dass nach dieser Methode der Aether nicht isolirt werden konnte. Wahrscheinlich ist in der gelben im Weingeist unlöslichen Substanz das gebildete Platincyanäthyl mit dem Jodsilber zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt enthalten.

Dieser gelbe Rückstand wurde in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die von dem entstandenen Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft, wobei ein ziegelrother amorpher Rückstand zurückblieb, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich war, einen höchst unangenehmen Geschmack und Geruch (ähnlich dem Mercaptan) besass. Die wässerige Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dunkelblauen käsigen Niederschlag, der an der Luft stellenweise eine hochrothe Farbe angenommen hat. Diese ziegelrothe Substanz ist wahrscheinlich eine Schwefelplatincyan-Verbindung des Aethyls. — Beim Glühen hinterliess sie 26,9 p. C. Platin.

Da auf diese Art die Darstellung des Aethers nicht gelang, suchte ich ihn durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Platinblausäure mit Chlorwasserstoff zu erhalten. Zu diesem Behufe wurde vollkommen reines Platincyanbaryum *) in Wasser gelöst, und mit salpetersaurem Silberoxyd **) gefällt, der Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, die rückständige Platincyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gelöst (1 Th. in 10 Thln.) und dann vollkommen getrocknetes Chlorwasserstoffgas hineingeleitet, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt; es ist daher nothwendig sie anfänglich abzukühlen; nach dem Erkalten schieden sich so viele kleine morgenrothe Krystalle ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Die Krystalle müssen schnell abfiltrirt und mit sehr wenig Alkohol einigemal

*) Nach der Methode des Herrn Weselsky dargestellt. Dies. Journ. LXIX. 276.

**) Es ist viel vortheilhafter die Fällung mit Silbersalz zu machen, denn das gallertartige Platincyankupfer lässt sich ausserordentlich schwer auswaschen.

abgespült, dann auf mehreren Lagen Filtrirpapier, über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet werden. Die Mutterlauge giebt beim nochmaligen Einleiten von Chlorwasserstoffgas neuerdings Krystalle, die aber bedeutend kleiner und von minder lebhafter Farbe sind.

Die Analyse der Krystalle gab folgende Resultate, aus welcher sich die Formel $PtCy_2C_2H_5, H_2O$ *) berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	Aeq. im Mittel	$PtCy_2C_2H_5H_2O$
Pt = 99	49,45	49,62	50,07	49,68	„	50,00
C_4 = 48	22,75	22,72	24,33	„	„	24,24
N_2 = 28	„	„	„	14,09**)	„	14,14
H_7 = 7	3,67	3,64	3,79	„	„	3,54
O = 16	„	„	„	„	„	8,08
198					199,35	100,00

Die ausserordentliche Unbeständigkeit der Substanz entschuldigt die Mängel der Analysen, denn beim Trocknen über Schwefelsäure oder über Schwefelsäure und Kali verliert die Substanz fortwährend an Gewicht, und es scheint, dass hierbei Aethyl in irgend einer Form (wahrscheinlich als Alkohol) entweicht, daher der Verlust an Kohlenstoff bei den Analysen I. und II., welche von einer Substanz herrühren, die gleich nach dem Abfiltriren von der chlorwasserstoffhaltigen Mutterlauge über Schwefelsäure und Kali ***) so lange getrocknet wurde, bis sie nicht mehr sehr bedeutend an Gewicht abnahm. Zu der Analyse III. wendete ich eine Substanz an, welche noch einmal in absolutem Alkohol gelöst und unter dem Exsiccator verdunstet wurde, wo sie sich in grösseren aber nicht sehr regelmässigen Krystallen abschied.

Herr Prof. Grailich hat die optisch-krystallographischen Eigenschaften der Substanz untersucht und theilt darüber Folgendes mit:

„Die Substanz krystallisirt im rhombischen Systeme, dem Anschein nach isomorph mit Kaliumplatincyanür. Es sind Combinationen eines rhombischen Prisma mit einem

*) Ich gebrauche hier überall die Gerhardt'schen Aequivalente C = 12, O = 16.

**) Im Mittel.

***) Im luftleeren Raume, wo die Substanz, wie später gezeigt wird, sich noch leichter zerlegt.

Pinakoid und dem dazu gehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoid so vor, dass Platten entstehen, die dann an den beiden Enden rechtwinklig durch die Domenkanten begrenzt sind; zuweilen aber ist auch das rhombische Prisma allein ausgebildet, und man sieht dann je nach der verschiedenen Lage der Krystalle deutlich die beiden Domenflächen in der Projection."

„Die Farbe ist im Ganzen betrachtet morgenroth. Unter dem Mikroskope zerlegen sich aber deutlich Körper- und Oberflächenfarbe."

„Die Körperfarbe ist braun. Die Absorption ist sehr verschieden, je nach den Richtungen, in welchen im Körper die Vibrationen geschehen. Für die Vibrationen parallel der Längsrichtung des Prisma sind die Krystalle dunkelbraun; für die Vibrationen, die senkrecht zur Längsrichtung geschehen, hellbräunlichroth. Darum erscheinen auch die Krystalle in sehr verschiedenen Abstufungen des Braunen, wenn man am Polarisationsmikroskop das untere polarisirende Prisma entfernt und nur das Ocularprisma beibehält; je nachdem die Längsrichtungen der im Gesichtsfelde zerstreuten Nadeln mit dem Hauptschnitte des Nicols übereinstimmen oder rechtwinklig dagegen gestellt sind, erscheinen sie dunkler und heller."

„Die Oberflächenfarben sind wie bei den übrigen Platinverbindungen, welche Flächenschiller zeigen, orientirt. Es ist ein helles Lasurblau, das von farblos bis dunkelstahlblau sich ändert, je nachdem die Incidenzen schiefer und schiefer werden. Die Strahlen, welche die Farben zeigen, besitzen immer eine zur Längsrichtung des Prisma parallel gerichtete Schwingungsebene, die Incidenzebene sei welche immer."

„Fluorescenz ist bei gewöhnlichem Tageslichte weder an der unveränderten, noch auch an der zerlegten, gelblichen, schwefelgelben, braun und schwärzlichen Substanz wahrzunehmen."

Die Substanz löst sich in Alkohol ausserordentlich leicht, die Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure grössere, aber unregelmässige Krystalle. Die alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral auf Lakmus-

papier. In Wasser löst sich die Substanz auch mit grosser Leichtigkeit, zerlegt sich aber dabei und reagirt daher sauer; sie scheint sich durch Wasser in Alkohol und Platinblausäure zu zerlegen:

$$\left.\begin{matrix}PtCy_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}PtCy_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Lässt man die wässrige Lösung an der Luft verdunsten, so bleiben äusserst zarte metallisch glänzende Krystallnadeln zurück, welche die Eigenschaften der Platinblausäure besitzen und die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zerlegen. In Aether löst sich die Substanz nur theilweise, indem ein schmieriger gelber Rückstand zurückbleibt, der sich mit dem Aether nicht mischt und wahrscheinlich aus $PtCy_2pt$ *) Platincyanplatinicum (gewöhnlich Platincyanür genannt) besteht. Beim Verdunsten bekommt man auch denselben amorphen gelben Rückstand.

Besonders schnell zerlegt sich die Substanz an der Luft. Wenn man eine kleine Menge der Krystalle auf einem Uhrglas einige Zeit an der Luft stehen lässt, färben sie sich schon nach einigen Secunden am Rande dunkler, und in wenigen Minuten verwandeln sie sich in einen bräunlich grünen Körper; nach 24 Stunden nimmt dieser eine goldbraune metallische Farbe an und besteht dann aus sehr feinen verfilzten Nadeln, die sauer reagiren und grösstentheils aus Platincyanwasserstoff bestehen.

Wird die Substanz im Wasserbade erhitzt, so nimmt sie nach einigen Minuten eine citrongelbe Farbe an, wird undurchsichtig und scheint hierbei dieselbe Veränderung zu erleiden wie beim langen Stehen über Schwefelsäure; nur geht die Zerlegung im Wasserbade rascher und vollständiger vor sich, sie verwandelt sich nämlich nach längerem Erhitzen bei 100° C. in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure.

0,635 Grm. der gelben Substanz, welche bei 100° C. so lange erhitzt wurden, bis das Gewicht constant blieb, hinterliessen beim Verbrennen 0,4135 Grm. Platin, entsprechend 65,12 p. C. Pt.

*) Das pt (Platinicum) von Gerhardt ist gleich ½ Pt (Platinosum).

	Gefunden.	Ber.: $PtCy_2H$.
Pt	65,12	65,13
C_2	—	15,79
N_2	—	18,42
H	—	0,66
		100,00

Diese Platincyanwasserstoffsäure hat eine gesättigt citrongelbe Farbe, ist undurchsichtig und besitzt noch die Krystallform des Platincyanäthyls, ist daher eine wahre Pseudomorphose.

Erhitzt man die Substanz in einer Proberöhre über einer Weingeistlampe, so wird sie zuerst ebenfalls gelb, nach Verlauf von wenigen Secunden aber weiss, zugleich entwickelt sich ein starker Geruch nach Cyanäthyl und an den kälteren Stellen der Röhre verdichten sich ölige Tropfen von demselben; — wäscht man diese mit Alkohol in einem kleinen Becherglase und versetzt die Lösung mit alkoholischem Kali, so entwickelt sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, eine reichliche Menge Ammoniak; im Rückstande kann die gebildete Propionsäure frei gemacht und an dem angenehm stechend sauren Geruch erkannt werden.

Aus diesen Beobachtungen geht es hervor, dass das wasserhaltige Platincyanäthyl bei einer 100° C. nicht übersteigenden aber anhaltenden Temperatur eine langsame Zerlegung erleidet*), bei welcher ein Austausch zwischen Aethyl und Wasserstoff stattfindet, ohne dass das Radical desselben ($PtCy_2$ = Platinocyan) zerstört würde;

$$\left.\begin{matrix}PtCy_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}PtCy_2\\H\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$$

während bei höherer Temperatur eine andere Zerlegung vor sich geht, wobei auch das Radical gespalten wird, und ein Theil des Cyans mit Aethyl in selbstständige Verbindung eingeht,

$$PtCy_2C_2H_5 = PtCy + CyC_2H_5.$$

In einem offenen Gefässe erhitzt, geht dieselbe Veränderung vor. Etwa bei 300° C. entzündet sich die Masse an einer Stelle und glimmt dann sofort ab, bis endlich eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt.

Es ist mir nicht gelungen, die wasserfreie Verbindung $PtCy_2Ae$ zu isoliren, obgleich ich verschiedenartige Wege

zu ihrer Darstellung einschlug. — Im Wasserbade erhitzt wird die Verbindung, wie oben gezeigt wurde, in Platincyanwasserstoff umgewandelt; auf ähnliche Weise zerlegt sie sich im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure nach längerem Stehen, wie auch nach Monate langem Stehen im Exsiccator in nicht verdünntem Raume.

Von einer auf die letztere Art behandelten Substanz, welche etwa nach 3 Monaten kaum mehr eine wägbare Gewichtsabnahme zeigte, erhielt ich bei der Analyse Resultate, welche auf den ersten Blick zeigen, dass die gelbe Substanz ein Gemenge von Platincyanwasserstoff und unverändertem $PtCy_2C_2H_5, H_2O$ ist.

	Gefunden.	Berechnet.	
		$PtCy_2C_2H_5, H_2O$.	$PtCy_2H$.
Pt	= 61,75	50,00	65,13
C	= 17,13	24,24	15,79
N	= —	14,14	18,42
H	= 1,83	3,54	0,66
O	= —	8,08	—
		100,00	100,00

Die zur Analyse verwendete Substanz war citrongelb, undurchsichtig und matt; sie stellte eine Pseudomorphose des Platincyanäthyls dar.

Da die Substanz beim Lösen in Aether scheinbar eine Veränderung erleidet, versuchte ich die Darstellung der wasserfreien Verbindung durch Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung der wasserhaltigen Substanz mit Aether zu bewirken*); im Anfange trat keine Veränderung ein, nach und nach entstand eine Trübung, und zuletzt schied sich ein gelber vollkommen amorpher Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch geworden ist; daher war auf diese Weise die Gewinnung des wasserfreien Aethers auch nicht zu hoffen.

Endlich habe ich eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethers vorsichtig über Schwefelsäure gegossen, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mischten; nach kurzer Zeit schied sich an der Berührungsfläche eine Schichte rothen Salzes ab, die aber bald von unten nach oben theil-

*) Auf ähnliche Weise hat H. L. Buff das wasserfreie Ferrocyanäthyl erhalten. Dies. Journ. LXIV, 52.

weise weiss geworden ist und wahrscheinlich dieselbe Veränderung erfahren hat, welche die Substanz in höherer Temperatur erleidet; so dass ich auch diesen Weg zur Darstellung der wasserfreien Verbindung aufgeben musste, obgleich ich an der Möglichkeit der Isolirung derselben gar nicht zweifle.

Merkwürdig ist die Reaction des Ammoniaks auf die wasserhaltige Verbindung. Wenn man den Krystallen einen mit wässrigem Ammoniak befeuchteten Glasstab nähert, zerfliessen sie; betrachtet man dann die entstandenen Tröpfchen unter dem Mikroskope, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass in einem jeden Tropfen stossweise ein kleiner gelber Krystall anschiesst, der sich nach und nach vergrössert. Diese Krystalle zeigen alle prachtvollen Eigenschaften des Platincyanammoniums.

Vermischt man aber eine sehr concentrirte alkoholische Lösung der Substanz mit dem 4—5fachen Volumen Aether, und setzt dann so viel wässriges Ammoniak zu, dass der Geruch desselben deutlich wahrnehmbar ist, so entstehen nach mehrtägigem Stehen in der unteren wässrigen Schicht prachtvolle farblose Krystalle, die sich mehrere Wochen lang fortwährend aber langsam vermehren; sie zeigen bei einer gewissen schiefen Beleuchtung einen schönen violettblauen Flächenschiller, so lange sie sich in ihrer Mutterlauge befinden; in getrocknetem Zustande haben sie eine rein weisse Farbe und ändern sich an der Luft nicht.

Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit etwas Aether abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, welche zu der empirischen Formel $PtCyNH_3$ führte.

	Versuch.	Theorie.
Pt = 99	68,91	69,72
C = 12	—	8,45
N_2 = 28	19,09	19,71
H_3 = 3	—	2,12
142	—	100,00

Die gefundenen Zahlen sind etwas zu niedrig, weil den Krystallen eine kleine Menge eines braunen flockigen Niederschlages (wahrscheinlich das Zerlegungsproduct des

zugleich in der Flüssigkeit entstehenden Cyanammoniums) beigemengt war, der sich nicht entfernen liess.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Substanz stimmen mit denen des von Buckton*) dargestellten Diplatosammoniumplatincyanids **) vollkommen überein, so dass die Identität beider nicht bezweifelt werden kann.

Die Substanz stellt sehr schön ausgebildete wasserhelle 1—2 Millimeter lange Prismen (Nadeln) dar, die sich meistens in der Weise gruppiren, dass je drei senkrecht auf einander in der Mitte verwachsen, wodurch sie das zierliche Aussehen eines regelmässigen Sternchens annehmen. — Sie sind im kalten Wasser äusserst schwer löslich, in kochendem etwas leichter, aus der warmen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten wieder aus, aber bei weitem nicht so schön krystallisirt; es scheint, dass sie sich hierbei theilweise zerlegen, denn sie nehmen beim Umkrystallisiren eine gelbliche Farbe an; werden sie längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerlegen sie sich gänzlich, indem sich Ammoniak entwickelt, und zuletzt bleibt ein gelblich-weisser amorpher in Wasser unlöslicher Körper zurück. — Kalilauge und Ammoniak lösen die Substanz beim Erwärmen ebenfalls auf. In einer Proberöhre erhitzt, entwickelt sie reichlich Ammoniak. Die warme wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, dem Cyansilber ähnlichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aus Platincyansilber besteht. An der Luft erhitzt, zündet sich die Substanz an und glimmt wie ein Zunder von selbst fort, während eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt. — Durch Kali, Eisenoxydul und Salzsäure lässt sich darin das Cyan nicht nachweisen und daher kann die rationelle Formel der Verbindung nicht $\left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}N, Cy$, als die eines einfachen Cyanürs geschrieben werden, sondern muss viel-

*) Dies. Journ. LIII, 174.

**) Gewöhnlich wird dieses als das Cyanür der zweiten Reiset'schen Basis $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}N, Cy$ betrachtet, welches damit nur isomer ist.

mehr, wie Buckton a. a. O. bewiesen hat, als ein sogenanntes Platincyandoppelsalz aus Platincyanür und aus dem Cyanür des Diplatosammoniums betrachtet werden; nimmt man in den Platincyanverbindungen das zusammengesetzte Radical Platincyan = $(PtCy_2)$ an, so gestaltet sich die rationelle Formel der Verbindung zu:

$$\left.\begin{matrix} PtCy_2 \\ (NH_4)P\overset{\bullet}{t}H_2]N \end{matrix}\right\} = Pt_2N_2H_6Cy_2 = 2[PtCyNH_3]$$

d. i. Platincyanwasserstoff, in welchem der metallische Wasserstoff durch Diplatosammonium = $N\left\{\begin{matrix}[NH_4] \\ Pt \\ H_2\end{matrix}\right.$ ersetzt ist.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde nach dem Filtriren im Wasserbade destillirt und der Rückstand bei 100° C. eingetrocknet, dann mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt (es ist ziemlich viel unlöslicher Rückstand geblieben), die Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, wobei eine rothbraune krystallinische Masse zurückblieb, welche alle Eigenschaften des Platincyanammoniums*) zeigte. — Die zuerst, namentlich am Rande der Schale gebildeten Krystalle stellten sich als wasserhaltiges Platincyanammonium heraus:

0,666 Grm. gaben 0,350 Grm. Platin, entsprechend 52,55 p. C.

	Gefunden.	Berechnet $PtCy_2NH_3, H_2O$.
Pt =	52,55	52,94

Leider hatte ich nicht so viel von der Substanz, dass ich eine Elementaranalyse hätte anstellen können, wodurch es einzig möglich gewesen wäre, die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, da das Platincyanäthylammonium noch nicht dargestellt worden ist.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft lange gelbe Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen prachtvollen violblauen Flächenschiller und einen sehr starken Glanz zeigen. Hiernach lässt sich der Vor-

*) Siehe Schafařik, dies. Journ. LXVI, 385.

gang der Entstehung des Platincyandiplatosammoniums durch die Gleichung ausdrücken:

$$3PtCy_2C_2H_5 + 3NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_4\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NPtCy_2 + PtCy_2N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right. +$$
$$2CyC_2H_5,$$

oder für den Fall, wenn kein Platincyanäthylammonium entsteht:

$$3PtCy_2C_2H_5, H_2O + 3NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_4\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NPtCy_2 + PtCy_2NH_4 +$$
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 2CyC_2H_5 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Wahrscheinlich gehen beide Processe neben einander vor sich. Das abgeschiedene Cyanäthyl erleidet aber durch das im Ueberschuss vorhandene Ammoniak eine weitere Zerlegung, welche noch nicht näher untersucht wurde. Möglicher Weise könnten bei dieser Reaction Cyanammonium und Aethylamin entstehen:

$$CyC_2H_5 + 2NH_3 = CyNH_4 + NH_2C_2H_5.$$

In dieser Voraussetzung habe ich das ammoniakalische Destillat von der Mutterlauge der Diplatosammoniumplatincyanid-Krystalle mit Chlorwasserstoff übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit einem Gemische von absolutem Alkohol und Aether behandelt, — nur ein geringer Theil der Substanz löste sich darin auf, da ein sehr grosser Ueberschuss an Salmiak im Rückstand enthalten war. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterliess einen hygroskopischen Rückstand, der 61,84 p. C. Chlor enthielt und daher als ein Gemenge von Chlorammonium mit Chloräthylammonium betrachtet werden kann; denn es enthalten:

	$ClNH_4$.	$ClN(C_2H_5)H_3$.
Cl =	66,36 p. C.	42,9 p. C.

Allein es könnte auch die Zerlegung von der oben angenommenen verschieden vor sich gehen, z. B.

$$CyC_2H_5 + NH_3 = CyN(C_2H_5)H_3.$$

Diese Verbindung wäre das noch unbekannte Cyanäthylammonium, welches analog dem Cyanammonium wahrscheinlich sehr unbeständig ist, und als Zersetzungsproduct Aethylamin geben könnte.

Wenn Cyanäthyl längere Zeit aufbewahrt wird, zerlegt es sich, wie bekannt, und es lässt sich dann Cyan darin mit Kali, Eisenoxydul und Salzsäure nachweisen, indem wahrscheinlich sich Cyanammonium bildet, auf ähnliche Weise scheint Ammoniak auf Cyanäthyl in kürzerer Zeit einzuwirken.

Ich habe mir vorgesetzt, diese interessante Reaction weiter zu verfolgen, und hoffe, später etwas Genaueres darüber mittheilen zu können.

Ganz verschieden erfolgt die Einwirkung des getrockneten Ammoniakgases auf das trockene Platincyanäthyl. Leitet man über in eine Röhre eingefülltes Platincyanäthyl vollkommen getrocknetes Ammoniakgas im Ueberschuss, so verwandelt sich die morgenrothe Farbe der Krystalle durch das Blaue ins Milchweisse, während zugleich Wasser abgeschieden wird, welches aber durch die bedeutende Temperaturerhöhung gleich mit dem Ammoniakstrome verdampft; die zurückgebliebene weisse Masse wurde über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet: 0,7958 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,463 Grm. Platin, entsprechend 58,18 p. C. Pt.

∴ Der weisse Rückstand ist daher wasserfreies Platincyanammonium, das nur noch eine Spur Wasser enthält, das sich über Schwefelsäure nicht entfernen liess, denn $PtCy_2NH_4$ fordert 58,58 p. C. Pt., gefunden 58,18 p. C. Pt.

Da bei der Zerlegung des Aethers mit Ammoniakgas Platincyanammonium zurückbleibt, musste Aethylamin entweichen:

$$\left.\begin{matrix}PtCy_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + 2N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}PtCy_2\\NH_4\end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Um sich zu überzeugen, dass bei diesem Versuch Aethylamin entsteht, habe ich bei der Wiederholung desselben die entweichenden Gase in Salzsäure geleitet, die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether wie oben ausgezogen, die Lösung abgedampft und im Rückstand das Chlor bestimmt.

0,112 Grm. des Salzes gaben 0,278 Grm. Chlorsilber, entsprechend 61,40 p. C. Cl.

$ClN(C_2H_5)H_3$ erfordert 42,9 p. C. Cl.

$ClNH_4$ erfordert 66,36 p. C. Cl.

Die Substanz war daher ein Gemenge von Chlorammonium mit Aethylsalmiak. — Die Trennung des Aethylsalmiaks von sehr grossen Mengen gewöhnlichen Salmiaks mittelst des Gemisches von absolutem Alkohol und Aether gelingt, wie man sieht, nur sehr unvollständig, obgleich ich in den angeführten Fällen immer frisch bereitete vollkommen wasserfreie Lösungsmittel angewendet hatte.

XXI.

Verhalten des Phosphorchlorids zu Amiden und Verbindungen der sogenannten Nitrile mit Chloriden.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide liefert übereinstimmend nach Cahours und Gerhardt als Endproducte der Destillation: das Nitril der betreffenden Säure, Salzsäure und Phosphoroxychlorid, jedoch zerfällt nach Gerhardt die Einwirkung in verschiedene Phasen. Nach Letzterem entsteht z. B. aus Benzamid zuerst $C_{14}H_7NCl_2$, dann $C_{14}H_6NCl$ und schliesslich $C_{14}H_5N$. Die Resultate, welche W. Henke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 272) bei ähnlichen Versuchen erhielt, weichen in so fern ab, als sich stets eine Verbindung von Phosphorchlorür mit dem betreffenden Nitril bildete.

Acetamid, aus Essigäther und Ammoniak gewonnen und bei 223⁰ siedend, wirkt so heftig auf Phosphorsuperchlorid, dass es vor dem Vermischen zweckmässig mit Sand angerieben wird. Beim Destilliren des Gemisches bleibt viel schwarzer Rückstand und das rothe stechend riechende Destillat liefert nach mehrfachen Rectificationen

ein Product von 72° Siedpunkt und der Zusammensetzung
$C_4H_3N + PCl_3 = C_2H_3Cy + PCl_3$.

		Berechnet.
C	13,3	13,2
H	1,7	1,7
N	7,4	7,7
P	17,5	17,6
Cl	60,1	59,9

Das *Cyanmethyl-Phosphorchlorür* ist eine farblose dünne Flüssigkeit von stehendem Geruch, reizt Augen und Athmungswerke heftig, entzündet sich an einer Flamme und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, womit sie sich zersetzt. In Wasser sinkt sie unter und zersetzt sich bald sehr heftig in Cyanmethyl, Salzsäure und phosphorige Säure.

Die Dampfdichtebestimmungen, welche bei 95° 3,56, bei 87° 3,54 und bei 148° 2,4 spec. Gew. ergaben, machen es wahrscheinlich, dass die Verbindung bei höherer Temperatur sich spaltet; denn diese Zahlen nähern sich der berechneten Dampfdichte 3,1 für 8 Volumina. Besässe die Verbindung, wie meistens der Fall, 4 Volumina Dampf, so müsste das spec. Gew. = 6,3 sein.

Butyramid gab mit Phosphorsuperchlorid als Hauptproduct eine bei 100° siedende Flüssigkeit, welche aus $C_8H_7N + PCl_3 = C_6H_7Cy + PCl_3$ bestand. Das *Cyanpropyl-Phosphorchlorür* ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche sich mit Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure und Cyanpropyl zerlegt. Letzteres wurde als farblose nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit abdestillirt.

Benzamid zersetzt sich ruhig mit dem Fünffach-Chlorphosphor und nach einigen Rectificationen erhält man nur Phosphoroxychlorid und das bei 190° siedende Cyanphenyl, wie Gerhardt richtig angiebt. Aber es scheint auch, dem Geruch nach zu urtheilen, unter 100° schon Benzonitril vorhanden zu sein, und der Verf. lässt es dahin gestellt, ob das Nitril erst aus der Verbindung $C_{14}H_6NCl$ entsteht.

Die bisher erwähnten Verbindungen veranlassten den Verf. zu Versuchen über die Darstellung von Verbindun-

gen anderer Chloride mit denselben und analogen Cyanverbindungen, deren Resultat folgendes war (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 280):

Cyanmethyl und Titanchlorid vereinigen sich ohne bedeutende Wärmeentwickelung und bilden farblose sublimirbare Krystalle $C_2H_3Cy + TiCl_2$.

Cyanmethyl-Zinnchlorid bildet eine weisse krystallinische Masse $C_2H_3Cy + SnCl_2$, die sich sublimiren lässt. Gefunden 33,25—34,28 Sn, berechnet 34,11.

Cyanmethyl und Antimonsuperchlorid vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung, so dass man abkühlen muss. Die Krystalle $C_2H_3Cy + SbCl_5$ sind unzersetzt sublimirbar. Gefunden 37,09 und 38,8 Sb, berechnet 37,17.

Cyanmethyl-Goldchlorid, $C_2H_3Cy + AuCl_3$, bildet ein braungelbes Pulver, welches durch Auspressen von überschüssigem Cyanmethyl befreit wird. Gefunden 58,2 Au, berechnet 57,10.

Cyanäthyl-Titanchlorid, $C_4H_5Cy + TiCl_2$, scheidet sich beim Schütteln in farblosen Krusten aus, die unzersetzt sich destilliren lassen. Berechnet 15,55 Ti, gefunden 16,39 und 16,77.

Cyanäthyl-Antimonsuperchlorid, $C_4H_5Cy + SbCl_5$, ist nur in stark abgekühlten Gefässen darstellbar. Bei Abdestilliren des überschüssigen Cyanäthyls scheidet sich die Verbindung als gelbe Masse aus, die sich nicht unzersetzt sublimiren lässt. Gefunden 34,59—35,36 Sb, berechnet 35,68.

Cyanäthyl-Zinnchlorid. Die Krystalle $C_4H_5Cy + SnCl_2$ verlieren über Schwefelsäure Cyanäthyl. Gefunden 31,35 Sn und 38,37 Cl, berechnet 31,52 Sn, 38,58 Cl.

Cyanäthyl-Platinchlorid, $C_4H_5Cy + PtCl_2$, und *Cyanäthyl-Goldchlorid*, $C_4H_5Cy + AuCl_3$, sind dem Cyanmethyl-Goldchlorid sehr ähnlich.

Cyanamyl-Titanchlorid, $C_{10}H_{11}Cy + TiCl_2$, und *Cyanamyl-Zinnchlorid*, $C_{10}H_{11}Cy + SnCl_2$, bilden sich unter heftigster Wärmeentwickelung, welche häufig Zersetzung herbeiführt. Die Krystalle sind dunkel gefärbt und nicht sublimirbar. Gefunden 22,36 und 26,05 Sn, berechnet 25,66. Unter ähn-

lichen Erscheinungen verbindet sich Cyanamyl mit Antimonsuperchlorid.

Cyanphenyl-Titanchlorid, $C_{12}H_5Cy + TiCl_2$, bildet helle sublimirbare Krystalle.

Cyanphenyl-Zinnchlorid, $C_{12}H_5Cy + SnCl_2$, ist gelblichweiss.

Cyanphenyl-Goldchlorid, $C_{12}H_5Cy + AuCl_3$, dunkelbraune nicht sublimirbare Masse.

Cyanphenyl-Platinchlorid, $C_{12}H_5Cy + PtCl_2$, der vorigen Verbindung ähnlich.

Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Phosphorchlorür, und die oben angeführte Verbindung des Cyanmethyls mit Phosphorchlorür konnte nicht auf directem Wege gewonnen werden.

Cyanäthyl-Chlorkohlenoxyd, $C_4H_5Cy + C_2O_2Cl_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei Sättigen des mit Eis gekühlten Cyanäthyls durch Chlorkohlenoxyd entsteht. Letzteres wurde durch Einleiten von Kohlenoxyd in Antimonsuperchlorid gebildet. Gefunden 45,78 p. C. Chlor, berechnet 46,1 für obige Formel.

Cyanäthyl, durch langes Einleiten von *Chlorcyan* gesättigt, gab eine bei 60—68° kochende farblose Flüssigkeit, welche Augen und Athmungsorgane stark reizt und in Berührung mit Wasser sich zersetzt. Die Formel $C_4H_5Cy + CyCl$ fordert 30,47 Chlor, der Versuch gab 29,86.

Alle diese Verbindungen werden von Weingeist augenblicklich zerlegt und lassen sich auch nicht aus Aether umkrystallisiren, daher ihre Reinigung schwierig.

Schliesslich theilt der Verf. die Beobachtung mit, dass bei der Behandlung einer Cyanquecksilberlösung mit Chlor in tiefer Temperatur (—7°) neben gasförmigem auch flüssiges Chlorcyan, Cy_2Cl_2, entsteht, und dass diese bei +15° siedende Verbindung, in wasserfreiem Aether gelöst und mit Ammoniakgas behandelt, nach Verdunsten des ätherischen Filtrats nicht ein Amid $N_2H_4Cy_2$, sondern NH_2Cy hinterliess, welches bei 40° schmolz, bei 150° wieder fest wurde und in ätherischer Lösung erwärmt auf Zusatz von Salpetersäure salpetersauren Harnstoff lieferte.

XXII.

Ueber Valeral, Valeraldehyd und Valeron.

Es ist bekanntlich noch zweifelhaft, ob die durch Oxydation der Alkohole erhaltenen Aldehyde mit den durch Destillation der Kalksalze gewisser Säuren gewonnenen jenen Aldehyden isomeren Körpern identisch seien oder nicht. C. Ebersbach hat in Bezug darauf Versuche mit dem Aldehyd des Fuselöls und dem Valeral angestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 262).

Zur Gewinnung des Valerals wurde valeriansaurer Kalk mit $\frac{1}{6}$ Kalkhydrat in kleinen Antheilen destillirt, das angenehm ätherisch riechende Product mit Alkali und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt.

Der unter 120° übergehende Antheil liefert unter Schütteln mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirte Verbindung, welche die grösste Aehnlichkeit mit der von Parkinson dargestellten (s. dies. Journ. LXII, 280) hat und auch dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3\dot{H}$ besitzt. Durch Destillation mit Sodalösung erhielt man aus derselben das Valeral, welches über Chlorcalcium entwässert und nochmals destillirt aus $C_{10}H_{10}O_2$ bestand.

		Berechnet.
C	69,7	69,7
H	11,7	11,6

Die Ammoniakverbindung konnte der Verf. nach Parkinson's Methode nicht erhalten, aber wohl, wenn das Valeral mit 100 Th. Wasser und dann mit etwas Ammoniak vermischt wurde. Ebenso verhielt sich auch das Valeraldehyd, aus welchem der Verf. keine Verbindung auf dem von Parkinson angegebenen Wege zu gewinnen vermochte.

Es ist nach dem Bisherigen also keine Differenz in den Eigenschaften des Valerals und Valeraldehyds zu bemerken. Dagegen differirten sie im Siedepunkt. Während das Valeraldehyd constant bei 97° kocht, schwankt der Siedepunkt des Valerals zwischen 100 und 110°. Der Verf.

glaubt, dass diese Abweichung in einer geringen Beimengung (von Valeron?) liege, welche auf das Resultat der Analyse ohne Einfluss ist, aber im Siedepunkt sich ausspricht.

Die Verbindung des *Valeraldehyds mit saurem schwefligsauren Ammoniak* $C_{10}H_9(NH_4)S_2O_6$ ist zu leicht löslich, um sie durch Vermischen der concentrirten Ammoniaksalzlösung mit dem Aldehyd zu erhalten, aber wenn das Gemisch destillirt wird, so erstarrt das freiwillig verdunstende Destillat nach längerer Zeit zu glänzenden Blättchen von obiger Zusammensetzung.

Wenn Valeraldehyd mit mehr als seinem Aequivalent Phosphorsuperchlorid erhitzt und das Product mit Wasser versetzt wird, so scheidet sich ein Oel aus, welches gewaschen, entwässert und destillirt, grösstentheils bei 130° siedet und aus $C_{10}H_{10}Cl_2$ besteht.

		Berechnet.
C	42,7	42,3
H	7,3	7,0
Cl	50,6	50,7

Es ist wasserhell, leicht beweglich, von 1,05 spec. Gew. bei 24°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, von schwach ätherischem Geruch und mit hellleuchtender russender Flamme brennbar.

Die Differenz in den Siedepunkten zwischen den isomeren Chlorüren, die einerseits aus den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ dargestellt werden, erstreckt sich nicht nur auf zwei isomere Glieder, sondern sie ist auch für jeden Unterschied von C_2H_2 ungleich in den beiden Reihen. Denn während die Chlorüre des Elayls, Propyls, Butyls für jede C_2H_2 mehr im Siedepunkt um 19° zunehmen, findet dieses bei den Chlorüren, aus den Aldehyden dargestellt, um 26° statt, wenigstens berechnet sich diess aus den bis jetzt bekannten Endgliedern der Aldehydchlorüre dem Acetaldehydchlorür (Siedepunkt 60°) und dem Oenantholchlorür (Siedepunkt 191°).

$$[C_{14}H_{14}Cl_2 - C_4H_4Cl_2 = 5.C_2H_2 \frac{191-60}{5} = 26].$$

Darnach sollte das Valeraldehydchlorür einen Siedepunkt von 138° (60 + 3 × 26) besitzen.

In der Voraussetzung, dass Acetone Aldehyde seien, in denen Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, versuchte der Verf. aus der Natriumverbindung des Valeraldehyds und Jodäthyl das Keton $C_{14}H_{14}O_2$ darzustellen. Die gallertartige gelbe Masse, welche durch Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd entsteht, zersetzte sich mit Jodäthyl bei 120° und lieferte ein Destillat, welches bei 200° kocht, schwerer als Wasser und unlöslich darin war, leicht in Alkohol und Aether löslich, von angenehmen Geruch und der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$. Die Zersetzung war also nicht nach der Voraussetzung $C_{10}H_9NaO_2 + C_4H_5J = NaJ$ und $C_{14}H_{14}O_2$ vor sich gegangen, sondern vielleicht so: $C_{10}H_8Na_2O_2 + 2.C_4H_5J = 2NaJ$ und $C_{18}H_{18}O_2$.

Die Wahrscheinlichkeit des von Löwe angegebenen niedrigen Siedepunkts des Valerons veranlasste den Verf., dasselbe unter den Destillationsproducten des valeriansauren Kalks von 150—200° Siedepunkt zu suchen. Er erhielt eine zwischen 164 und 166° constant siedende Flüssigkeit, aber stets nur in geringer Menge, höchstens $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Valerals. Dieselbe war leicht beweglich, angenehmen Geruchs und brennenden Geschmacks, leichter als Wasser und unlöslich darin, leicht in Weingeist und Aether löslich und hatte die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$. Sie lässt sich leicht durch Destillation reinigen, wenn zuvor durch schwefligsaures Natron das Valeral weggenommen ist.

Diese Substanz stellt also das Valeron dar, aber sie zeigt in dem berechneten Siedepunkt eine eben so grosse Abweichung von dem beobachteten, wie es bei dem Capron und Caprylon der Fall ist. Das Valeron sollte einen um 6,22° höhern Siedepunkt als das Aceton (56°) haben, also = 188°. Indessen bleibt der Siedepunkt zwischen 164 und 166° selbst nach wiederholten Destillationen.

XXIII.
Vermischte Mittheilungen.

Von

O. L. Erdmann.

1) Ueber den scharfen Stoff von Ranunculus sceleratus.

Herr Prof. Clarus hat im weitern Verfolge seiner Untersuchungen über die physiologischen und therapeutischen Wirkungen der Pulsatilla (Reil Journ. f. Pharmakodynamik I, 4 und Zeitschrift der Gesellsch. der Aerzte in Wien. 1858. No. 18) auch Versuche über die Wirkung anderer Ranunculaceen, besonders des so überaus scharfen *Ranunculus sceleratus* angestellt. Da der scharfe Stoff dieser Pflanze noch ganz unbekannt ist, so entsprach ich gern der Aufforderung meines Herrn Collegen, einige Versuche darüber anzustellen, zu welchen er mir das Material lieferte.

Wird der frisch ausgepresste scharfe Saft der Pflanze mit der durch Anfeuchten des Rückstandes und erneutes Pressen erhaltenen wässrigen Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ein scharfschmeckendes, widrig riechendes, völlig klares Destillat. Wird dieses Destillat längere Zeit stehen gelassen, so wird es allmählich, sowohl in offenen als in ganz gefüllten und verkorkten Gefässen, milchig trübe und setzt einen weissen amorphen Körper ab, der durchaus nicht scharf ist und sich ganz wie die von Schwarz beschriebene *Anemonsäure* verhält, welche sich aus dem wässrigen Destillat der Pulsatilla bei längerem Stehen zugleich mit Anemonin ausscheidet. In Betreff der Ausscheidung der Substanz aus dem Destillate von Pulsatilla erhielt Herr Prof. Clarus von Dr. Trommsdorff, welcher grössere Mengen von Anemonin und Anemonsäure dargestellt hat, die Mittheilung „dass sich Anemonsäure neben Anemonin aus concentrirter *Aqua Pulsatillae* abscheidet und auch in vollen und gut verstopften Gefässen sich bildet. Zuerst scheidet sich aus dem klaren oder nur wenig trüben Destillat Anemonsäure, dann Anemonin ab;

aus dem einfachen (nicht concentrirten) Wasser scheidet sich nur Anemonsäure ab. Eine Entstehung der Anemonsäure aus Anemonin unter Aufnahme des Luftsauerstoffs erscheint nach Obigem als nicht wahrscheinlich etc."

Dass die sich ausscheidende Anemonsäure nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten sein kann, ergiebt sich bestimmt daraus, dass die Anemonsäure mit Wasser nicht überdestillirt. Dasselbe gilt von dem Anemonin, auch dieses destillirt mit Wasser nicht über; ich habe eine heiss gesättigte Lösung von Trommsdorff dargestellten Anemonins anhaltend in einer Retorte erhitzt, es destillirte nur Wasser über; aus dem Rückstande krystallisirte das Anemonin aus.

Um den scharfen Stoff aus dem wässrigen Destillat von *Ranunculus sceleratus* abzuscheiden, schüttelte ich dasselbe mit Aether. Dieser färbte sich blassgelblich. Die Aetherschicht wurde abgenommen und an der Luft rasch verdunsten gelassen. Hierbei hinterliess sie ein goldgelbes Oel, schwerer als Wasser, von scharfem, die Augen heftig reizendem Geruche, das auf die Haut gebracht Blasen zieht. Die Empfindung, welche es auf der Haut erzeugt, ist ganz wie die, welche man nach leichter Verbrennung hat, und die Blasen gleichen den Brandblasen, sie heilen nur langsam. Dieses Oel ist völlig indifferent gegen Lakmus. Mit kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt zeigte es sich schwefelfrei.

Beim Aufbewahren erstarrt das Oel zu einer weissen hornartigen überaus festen Masse, während der Geruch verschwindet. Die darüber stehende wässrige Flüssigkeit, welche neben dem Oele beim Verdunsten des Aethers zurückgeblieben war, setzte reichliche Mengen von Anemonsäure in weissen Flocken ab. Als ich versuchte, das Oel mittelst Chlorcalcium zu trocknen, gelang diess nicht; es erstarrte in Berührung mit dem Chlorcalcium eben so wie bei Gegenwart von Wasser. In einem Falle zeigte sich, dass in dem klaren Oele zuerst weisse undurchsichtige Krystalle entstanden, bis zuletzt die ganze Masse fest wurde. Die hornartige, sehr schwer zu pulvernde, nur noch schwach riechende Masse wurde theils mit Alkohol, theils

mit Chloroform, welches nach den Erfahrungen des Herrn Prof. Clarus ein sehr gutes Lösungsmittel des Anemonin ist, ausgekocht. Beide Lösungsmittel zogen *Anemonin* aus der Masse aus und hinterliessen *Anemonsäure* mit allen von Schwarz angegebenen Eigenschaften. Sie wird mit Kali gelb unter theilweiser Lösung und Aufschwellen des Rückstandes. Eben so mit Baryt, kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron. Der gelöste Theil wird durch Säuren mit gelblicher Farbe ausgefällt. Beim Verbrennen bildet die Substanz eine russende Flamme, und die anfangs zurückbleibende Kohle verglimmt langsam. Ich habe sowohl das Anemonin als die Anemonsäure aus *Ranunculus sceleratus* mit den von Trommsdorff aus Pulsatilla dargestellten Präparaten ihren Reactionen nach verglichen und sie vollkommen übereinstimmend gefunden. Das von Ranunculus abdestillirte Wasser, welchem durch Aether das scharfe Oel entzogen worden ist, trübt sich beim längern Stehen kaum und giebt beim Abdampfen kein Anemonin.

Hiernach ist die Ursache der Schärfe des Ranunculus ein flüchtiges Oel, welches sich leicht in Anemonin und Anemonsäure umwandelt, die beide geschmacklos sind. Ob dabei Wasserelemente gebunden werden oder vielleicht die Luft mitwirkt, vermochte ich nicht zu entscheiden. Die Ursache, dass der Ranunculus beim Trocknen seine Schärfe vollkommen verliert, liegt also nicht in der Verflüchtigung des Oeles, der sogenannten flüchtigen Schärfe der älteren Chemiker, sondern in der Umbildung desselben in die wirkungslose Anemonsäure und das zwar *giftige*, narkotisch wirkende, aber nur sehr wenig *scharfe* Anemonin*).

2) Bildung von Kupferoxydul.

Die Levol'sche Kupferprobe, welche sich darauf gründet, dass die mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösungen der Kupferoxydsalze, wenn sie bei Ab-

*) Clarus bemerkt in der oben citirten Abh. (Reil's Journ.), dass das Anemonin geruch- und geschmacklos sei und nur bei längerem Verweilen auf der Zunge ein nicht eben starkes Gefühl von Brennen hinterlasse. Jedenfalls verhält es sich ganz eben so mit der Entstehung des Anemonins und der Anemonsäure aus Pulsatilla.

schluss der Luft mit metallischem Kupfer digerirt werden, unter Bildung von Oxydullösung genau so viel Kupfer auflösen müssen, als die Lösung enthält, so dass die Gewichtsabnahme des Kupfers den Gehalt der Lösung an Kupfer angiebt, ist in der Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und giebt selten gute Resultate. Es ist sehr schwer, die Luft so vollkommen abzuschliessen, dass nicht ein zu hoher Kupfergehalt gefunden würde. Stellt man eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer in einem nicht vollkommen schliessenden Gefässe zusammen, macht man z. B. den Versuch in einer Flasche, deren Glasstöpsel nicht mit besonderer Sorgfalt eingeschliffen und gefettet ist, so bleibt die Flüssigkeit mehr oder weniger blau und es bildet sich in derselben, wie mein Assistent, Herr Dr. König, gefunden hat, bei längerem, d. h. wochen- und monatelangem Stehen ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat. Die Bildung desselben ist leicht zu erklären. Das in der ursprünglichen Flüssigkeit neben einer Säure enthaltene Kupferoxyd-Ammoniak nimmt, indem es in die Oxydulverbindung übergeht, Kupfer auf, das gebildete Oxydul wird zum Theil wieder oxydirt, nimmt aufs Neue Kupfer auf und so fort, so lange Kupfer vorhanden ist und Sauerstoff zutreten kann. Während aber die Bildung von Oxydul auf Kosten des Kupfers fortdauert, fehlt es an Säure, um das in Ammoniak lösliche Oxydulsalz zu bilden und Kupferoxydul fällt nieder. Diess geschieht auch beim grössten Ammoniaküberschusse, indem das Kupferoxydul, ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Säure, sehr wenig in Ammoniak löslich zu sein scheint. Fügt man der Flüssigkeit, in welcher Oxydul ausgeschieden ist, etwas Salmiak oder eine zur Sättigung ganz unzureichende Menge Säure zu, so löst sich das Oxydul sogleich. In der über dem Oxydul stehenden ammoniakalischen Flüssigkeit findet man beim Uebersättigen derselben mit Schwefelsäure reichliche Mengen von salpetriger Säure.

3) Entwässerung der krystallisirten Kleesäure.

Die krystallisirte Kleesäure ist, in gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, der Verwitterung nur wenig unterworfen; man bedient sich daher nach Mohr's Vorschlage ziemlich allgemein der lufttrocknen Kleesäure zur Herstellung einer Normalsäure bei Titrirversuchen. Indessen kann sie keine ganz genauen Resultate geben. Schon Turner bemerkte, dass die Krystalle bei 21° über gebranntem Kalk oberflächlich verwittern, während sie bei Mittelwärme in einigen Stunden nicht an Gewicht verlieren. Bei 100° verlieren sie allmählich alles Wasser. Ich habe gefunden, dass die krystallisirte Kleesäure bei einer Temperatur von 20° über Schwefelsäure im Verlaufe eines Tages sehr merklich verwittert. 6,925 Grm. glänzende Krystalle hatten in 8 Tagen 1,155 Grm. verloren, nach 6 Wochen wogen sie noch 4,92 Grm. und verloren nichts weiter an Gewicht. Der Rechnung nach hätten beim Uebergange von $C_2O_3, 3HO$ in C_2H_3, HO von der angewendeten Menge 4,94 Grm. zurückbleiben müssen. Es hat demnach vollständige Entwässerung stattgefunden. Hiernach wird es zweckmässiger sein, entwässerte Kleesäure statt der lufttrocknen krystallisirten zur Bereitung der Normalsäure anzuwenden.

4) Fluorescenz des Blattgrün.

Bekannt ist die schöne rothe Fluorescenz des alkoholischen Auszuges grüner Blätter, z. B. des Epheu. Die tiefgrün gefärbte Lösung erscheint im auffallenden Lichte blutroth. Setzt man die Lösung dem directen Sonnenlichte aus, so wird sie bald, oft schon nach Verlauf einiger Stunden, so weit entfärbt, dass sie nur bräunlichgelb oder grünlichgelb erscheint. Sie zeigt jetzt bei directer Bestrahlung die rothe Fluorescenz nur noch schwach, an verdünnten Lösungen bemerkt man sie kaum mehr. Lässt man aber nach Brewster's Methode mittelst einer Convexlinse concentrirtes Sonnenlicht in die Flüssigkeit treten, so zeigt sich ein blutrother Lichtkegel. Derselbe hat zwar nicht die Intensität der Farbe wie der im grünen Auszuge, in

welchem das Roth durch den Contrast gegen das Grün gehoben wird, er beweist aber jedenfalls, dass die rothe **Fluorescenz von der grünen Farbe des Auszuges unabhängig ist.**

5) Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in salpetersaurem Ammoniak und Chlorammonium.

Herr Mittentzwey, st. chem. aus Zwickau, hat die Beobachtung gemacht, dass der schwefelsaure Baryt in beträchtlicher Menge in salpetersaurem Ammoniak löslich ist. Er hat darüber im hiesigen Laboratorio eine Reihe von Versuchen in der Weise angestellt, dass titrirte Lösungen von schwefelsaurem Natron und von Chlorbaryum in siedende Lösung von salpetersaurem Ammoniak eingegossen wurden. Die grösste Menge von salpetersaurem Baryt wird gelöst, wenn siedende Lösungen des schwefelsauren Salzes und des Barytsalzes, die vorher mit etwas salpetersaurem Ammoniak vermischt worden sind, abwechselnd in die siedende Lösung des salpetersauren Ammoniaks eingetröpfelt werden.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine titrirte Lösung von 6,889 Grm. wasserfreiem schwefelsauren Natron in 100 C. C. Wasser angewendet, von welcher also 1 C. C. 0,100 Grm. schwefelsauren Baryt zu bilden vermag, ferner eine Lösung von Chlorbaryum, von welcher 1 C. C. 0,370 Grm. schwefelsaurem Baryt entspricht. Zu 230 C. C. kalt gesättigter Lösung von reinem salpetersauren Ammoniak wurden in der Siedhitze $\frac{1}{4}$ C. C. Chlorbaryumlösung, darauf 2 C. C. Lösung von schwefelsaurem Natron, darauf $\frac{1}{4}$ C. C. Chlorbaryum und sodann wieder 2 C. C. schwefelsaures Natron gesetzt. Es entstand noch kein Niederschag. In der Flüssigkeit waren gelöst 0,280 Grm. schwefelsaurer Baryt. Erst auf weitern Zusatz von $\frac{1}{2}$ C. C. Chlorbaryum entstand eine schwache Trübung.

Der Versuch wurde wiederholt, ohne Zusatz des letzten halben Cubikcentimeters Chlorbaryum. Die vollkommen klare Lösung wurde auf ihr Verhalten zu folgenden concentrirten Salzlösungen geprüft:

Schwefelsaures Natron gab sofort einen beträchtlichen Niederschlag.

„ Ammoniak eben so.

Essigsaurer Baryt eben so.

Chlorbaryum eben so.

Chlorcalcium gab keine Fällung.

Chlorammonium eben so.

Chlorkalium eben so.

Chlorstrontium ebenso.

Zusatz von *vielem Wasser* gab ebenfalls keine Fällung. Man bemerkt, dass nur ein Ueberschuss eines schwefelsauren oder eines Barytsalzes die Fällung des gelösten Baryts zu bewirken vermag. Es scheint dieses Verhalten mit der Eigenschaft des schwefelsauren Baryt zusammenzuhängen, einen Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich des salpetersauren Baryts, mit niederzureissen und hartnäckig festzuhalten.

Die Löslichkeit oder vielmehr Nichtfällbarkeit des schwefelsauren Baryts wird noch weit beträchtlicher, wenn man das salpetersaure Ammoniak mit Salzsäure ansäuert. Es gelang Herrn Mittenzwey, auf diese Art in 500 C. C. gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welche mit 50 C. C. Salzsäure versetzt worden war, 2 Grm. schwefelsauren Baryt im Sieden gelöst zu erhalten. Beim Erkalten schied sich mit dem auskrystallisirenden salpetersauren Ammoniak zugleich ein Theil des schwefelsauren Baryts ab, ein beträchtlicher Theil blieb aber noch gelöst. Es ist aber in diesem Falle die grosse Löslichkeit des schwefelsauren Baryts durch die Anwesenheit von freiem Chlor bedingt und keine Wirkung des Ammoniaksalzes; denn in einem Gemenge von 100 C. C. Lösung von salpetersaurem Ammoniak und 100 C. C. concentrirter Salmiaklösung konnten nicht 0,080 schwefelsaurer Baryt gelöst erhalten werden.

Die Schwerfällbarkeit des schwefelsauren Baryts aus freies Chlor enthaltenden Flüssigkeiten habe ich schon vor längerer Zeit bei der Bestimmung des Schwefelgehalts von Saamen wahrgenommen, wobei die Saamen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt wurden. Es ist noth-

wendig, vor dem Zusatze des Chlorbaryums zur filtrirten Flüssigkeit aus derselben durch Eindampfen das Chlor zu vertreiben. Vergleichsweise wurde auch die etwaige Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Chlorammonium geprüft.

In 137 C. C. einer concentrirten Salmiaklösung wurden 0,006 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron gelöst und zu der kochenden Flüssigkeit 1 C. C. concentrirte Chlorbaryumlösung gesetzt und erkalten lassen. Nach einer halben Stunde enstand eine schwache Trübung und nach 24 Stunden hatte sich körniger, krystallinischer, schwefelsaurer Baryt abgesetzt, welcher 0,0092 Grm. wog; verlangt werden 0,0098 Grm. Demnach hatte sich höchstens 1 Theil schwefelsaurer Baryt in 230,000 Theile Salmiaklösung gelöst. Bemerkenswerth ist, dass der Niederschlag nicht sofort entstand und der schwefelsaure Baryt erst nach längerer Zeit sich *vollständig* ausscheidet.

Bei Versuchen mit nicht vollkommen gesättigten Salmiaklösungen von verschiedener Concentration entstand der Niederschlag um so früher, je verdünnter die Lösung war, bei allen Versuchen hatte sich der schwefelsaure Baryt nach 24 Stunden *vollständig* ausgeschieden.

6) Analyse der Mühlsteinlava von Nieder-Mendig.

Herr O. Hesse hat in meinem Laboratorio die bekannte Mühlsteinlava von Nieder-Mendig der Analyse unterworfen. Das Gestein gelatinirt bei Behandlung mit Salzsäure und wird dabei in einen in Salzsäure und kohlensaurem Natron löslichen und in einen in beiden unlöslichen Antheil zerlegt. Die qualitative Analyse ergab ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen alkalihaltiger Silicate, noch Schwefelsäure, Titansäure und Spuren von Schwefelkies.

Um die Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen wurde das feinzerriebene Gestein mit Salpetersäure digerirt, die Lösung, um die Kieselsäure abzuscheiden, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und später mit Wasser behandelt und endlich durch Chlorbaryum gefällt. Behandelt man die feinzerriebene Mühlsteinlava mit Fluss-

säure und dann mit Schwefelsäure in bekannter Weise und kocht die Masse der schwefelsauren Salze mit Wasser aus, so bleibt ein gelbliches Pulver ungelöst, das durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure zum Theil gelöst wird. Die Lösung enthält Spuren von Schwefelsäure und Eisenoxyd, der ungelöst bleibende höchst geringe Niederschlag gab vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle die Titansäurereaction.

Der in Salzsäure und kohlensaurem Natron unlösliche Theil der Lava wurde zu 44,27 p. C. bestimmt. Bei dieser Bestimmung war das Erhitzen mit Salzsäure so lange fortgesetzt worden, bis neue Salzsäure sich nicht mehr wesentlich gelb färbte und keine wesentliche Menge von Eisenoxyd mehr aufnahm. Allein bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure konnte in einem Versuche die Menge des Unlöslichen bis auf 21,3 p. C. vermindert werden, und es scheint, dass der anfangs unzersetzt bleibende Antheil bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure allmählich ebenfalls zersetzt wird, wie diess bekanntlich bei dem Feldspathe auch der Fall ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate für:

	d. unzersetzte Lava.	d. unlöslichen Rückstand.	Differenz.
Glühverlust (Wasser)	0,73	—	0,73
Kieselsäure	50,64	29,35	21,29
Thonerde	19,67	7,23	12,44
Eisenoxyd	8,53	1,62	6,91
Kalk	8,09	1,80	6,29
Magnesia	4,04	1,06	2,98
Kali	3,36	0,92	2,44
Natron	4,52	1,33	4,19
Schwefelsäure	0,29	—	0,29
Titansäure	Spur	—	Spur
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur
Schwefelkies	Spur	Spur	—
	99,87	Verlust 0,96	
		44,27	

Für den Rückstand berechnen sich folgende Sauerstoffmengen:

SiO_3		15,55
Al_2O_3	3,39	3,88
Fe_2O_3	0,49	
CaO	0,51	1,42
MgO	0,42	
KO	0,15	
NaO	0,34	

Es verhalten sich also die Sauerstoffmengen von

$$\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1,10 : 3 : 12,05 \text{ oder}$$
$$1 \quad : 3 : 12$$

und der Rückstand besitzt mithin die Zusammensetzung und die Formel eines Feldspathes. Auch der anfangs ungelöst bleibende Antheil, zersetzt sich, wie angegeben weiter. Die Auflösung durch Salzsäure resp. Natroncarbonatlösung erstreckt sich nach Monate langer Behandlung auf einen Theil der Kieselsäure und der Alkalien; Kalk, Magnesia und Eisenoxyd verschwinden fast ganz und nur der Thonerdegehalt bleibt constant. In einem so behandelten Rückstande fanden sich 7,09 p. C. Al_2O_3 (auf die unzersetzte Lava berechnet).

Die Gegenwart von Schwefelsäure in der Mühlsteinlava deutet auf Hauyn. Unter Zugrundelegung der von Whitney angegebenen Zusammensetzung des Niedermendiger Hauyn's (Poggendorff's Ann. Bd. LXX. p. 441) würden ausgehend vom Schwefelsäuregehalte folgende Bestandtheile für Hauyn zu berechnen sein.

SiO_3	0,83
Al_2O_3	0,68
NaO	0,45
CaO	0,18
SO_3	0,29
	2,43

Die Mühlsteinlava enthielte demnach 2,43 p. C. Hauyn eingesprengt. Die noch restirenden Mengen der Bestandtheile sind:

		Sauerstoff.	
SiO_3	20,46	10,84	
Al_2O_3	11,76	5,45	7,52
Fe_2O_3	6,91	2,07	
CaO	6,11	1,74	
MgO	2,98	1,19	4,30
KO	2,44	0,41	
NaO	3,74	0,96	

Das sich ergebende Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1 : 1,75 : 2,42$ führt auf keine einfache Formel, es ist daher wahrscheinlich, dass die Mühlsteinlava von Niedermendig mehrere durch Salzsäure zersetzbare Silicate enthält.

7) Ueber das Hämatoxylin.

Herr O. Hesse hat einige Versusche über das Hämatoxylin angestellt, welche zunächst den Zweck hatten, zu

versuchen, ob das Hämatoxylin sich unter der Einwirkung verschiedener Körper, welche bei anderen organischen Verbindungen Spaltungen veranlassen, gleichfalls in neue Producte sich spalten lasse. Wenn auch dieser Zweck nicht erreicht worden ist, so hat die Untersuchung doch einige Beiträge zur Kenntniss des Hämatoxylins geliefert, welche meine frühere Untersuchung desselben (d. Journ. XXVI. 193) vervollständigen.

Die Darstellung des Hämatoxylins erfolgte nach dem von mir beschriebenen Verfahren mittelst wasserhaltigen Aethers; wasserfreier Aether zieht das Hämatoxylin weniger gut aus.

Das Hämatoxylin besitzt gewöhnlich eine schmutziggelbe Farbe, man bekommt es aber beim Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Ammoniak oder Natron zugesetzt ist, in völlig farblosen grössern Krystallen, oder wenn die Lösung sehr concentrirt ist, in kleinen blendend weissen Krystallen. Man kann die Entfärbung auch durch Einleiten von schwefliger Säure erreichen, doch nicht so schnell, als mit den vorher erwähnten schwefligsauren Salzen.

Die Krystalle des Hämatoxylins sind, wie ich bereits angegeben habe, von zweierlei Art: einmal bilden sich Krystalle mit mehr, ein andermal mit weniger Wasser. Die Bedingungen, unter welchen die letztern entstehen, dürften noch nicht festgestellt sein.

Ausgesuchte Krystalle der ersten Art führten zu folgenden Zahlen:

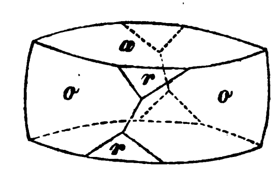
0,3857 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,8940 Grm. CO_2 und 0,1625 Grm. HO.

0,9408 Grm. der lufttrocknen Krystalle gaben bis auf 120° erhitzt 0,1450 Grm. HO ab.

Ich hatte für das Hämatoxylin die Formel $C_{40}H_{17}O_{15} + 8HO$ vorgeschlagen, die Gerhardt in $C_{32}H_{14}O_{12} + 6HO$ umwandelte. Mit letzterer stimmen auch die neuen, von Hesse angestellten Versuche, besonders die Bestimmung des Wassergehaltes gut überein.

	Gef.	Berechn. nach: $C_{40}H_{17}O_{15}$.	$C_{32}H_{14}O_{12}$	Frühere Versuche von Erdmann:				
C	63,21	63,67	63,57	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17
H	4,68	4,51	4,63	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70
		$C_4H_{17}O_{15}$ + 8HO.	$C_{32}H_{14}O_{12}$ + 6HO.					
Krystallwasser	15,30	16,03	15,17	16,37	16,51	16,09		

Lässt man eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösung stehen, so erhält man nach längerer Zeit grössere Krystalle, gewöhnlich mit glatten Flächen, die bisweilen stark gekrümmt sind. Krystalle letzterer Art hat Herr Prof. Naumann die Güte gehabt zu untersuchen und Folgendes darüber mitzutheilen.



„Die mir zur Bestimmung übergebenen Krystalle von Hämatoxylin sind leider *genau nicht* bestimmbar, da, mit Ausnahme des *einzigen* Flächenpaares *a*, alle übrigen Flächen so starke *Krümmungen* zeigen, dass an irgend eine Messung gar nicht zu denken ist.

Die *allgemeine* Beschaffenheit der Formeln lässt es jedoch als höchst wahrscheinlich aussprechen, dass die Krystallreihe dieser Substanz dem *rhombischen* Systeme angehört, jedoch *nicht* holoëdrisch, sondern *hemiëdrisch* gebildet ist, nach demselben Gesetze wie z. B. die Krystallreihe des Bittersalzes.

Die sehr stark gekrümmten Flächen *o* gehören demnach einer rhombischen Pyramide, welche jedoch nur mit ihren *abwechselnden* Flächen, als rhombisches *Sphenoid* auftritt; die kleinen, ebenfalls krummen, aber stärker glänzenden Flächen *r* würden einem Doma, und zwar einem *Makrodoma* angehören, wenn das Sphenoid *o* auf die Grundform *P* bezogen, und als $\frac{P}{2}$ gedacht wird. Das einzige ebene und leidlich spiegelnde Flächenpaar *a* wäre die Basis *oP*.

Diese Deutung, als Formen des *rhombischen* Systems, wird auch durch die optische Untersuchung bestätigt, indem im Polarisations-Apparate das *rechtwinkelig* durch die Flächen *a* gehende Licht, während einer einmaligen Um-

drehung des Krystalls um die Normale dieser Flächen *viermal* wiederkehrende Phasen von hell und dunkel zeigt.

Bis daher andere, *messbare* Krystalle etwa zur Annahme einer andern Ansicht führen dürften, glaube ich die mir vorliegenden Krystalle für sphenoidisch-hemiëdrische Krystalle des rhombischen Systems, bestehend aus:

der Basis *a* $= oP$,

dem Sphenoide *o* $= \frac{P}{2}$ und

einem Makrodoma *r* $= m\bar{P}\infty$

erklären zu können."

Diese Krystalle verwittern nicht und stellen die Verbindung des Hämatoxylins mit weniger Wasser dar.

0,4185 Grm. gaben bei 120° 0,0226 Grm. HO.
0,4193 „ „ „ „ 0,0231 „ „

Als eine bei Kochhitze übersättigte Lösung in ein kaltes Gefäss, in dem sich etwas saures schwefligsaures Ammoniak befand, gegossen wurde, erzeugte sich augenblicklich eine körnige Krystallisation.

1,4004 Grm. derselben gaben 0,0786 Grm. HO bei 120° ab.

	$C_{32}H_{14}O_{12}+2HO$.	Versuche.		
2HO	5,62	5,40	5,53	5,61

Versuche zur Spaltung des Hämatoxylins gaben kein Resultat.

Bei der Behandlung des Hämatoxylins in einer Wasserstoffatmosphäre mit ausgekochter Kalilauge, wird dasselbe, selbst wenn sie kochend darauf einwirkt, wenig gefärbt. Durch Absättigen der Kalilauge mit Schwefelsäure bekommt man eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der sich das meiste Hämatoxylin wieder gewinnen lässt. Ebenso verhält sich kohlensaures Natron. Setzt man Hefe zu einer Lösung von Hämatoxylin und lässt das Gemenge einige Tage bei etwa 30° C. stehen, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an und enthält dann neben Hämatoxylin etwas Hämateïn. Ein gleiches Resultat ergab sich als statt Hefe Emulsin angewendet wurde, welches 6 Stunden lang bei 45° C. auf Hämatoxylin einwirkte. Endlich bewirkte auch

concentrirte Salzsäure, wenn sie selbst tagelang mit Hämatoxylin gekocht wurde, keine wesentliche Zersetzung des Farbestoffs.

Das Hämatoxylin reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach Rechts. Eine wässrige Lösung, welche 2,4 p. C. von $C_{32}H_{14}O_{12}$ enthielt, drehte bei 200 Mm. Länge des Rohrs 4° nach Rechts. Eine andere wässrige Lösung, enthaltend 3,68 p. C. $C_{32}H_{14}O_{12}$ drehte bei 300 Mm. Rohrlänge 11° nach Rechts. Hieraus folgt für 1 Grm. $C_{32}H_{14}O_{12}$ in 100 Grm. Wasser bei 200 Mm. Länge des Rohrs die Drehung nach Versuch 1. = 1,7°, nach Versuch 2. = 2,0°, oder im Mittel = 1,85° nach Rechts.

Verhalten des Hämatoxylins zu Salzlösungen. Hämatoxylin löst sich in einer kalt gesättigten Boraxlösung leichter auf als in Wasser; Boraxlösung vermag, namentlich in der Wärme, soviel Hämatoxylin zu lösen, dass sie syrupös wird. Aus einer solchen Lösung lässt sich der Farbstoff durch Abdampfen nicht wieder krystallisirt erhalten. Die Boraxlösung verliert durch Aufnahme von Hämatoxylin die basische Reaction und reagirt nachher auf Lakmuspapier entweder neutral oder schwach sauer. Der Borax ist aus einer solchen Lösung durch absoluten Alkohol oder ein Gemisch von absolutem Alkohol und Aether nicht zu fällen. Sie zeigt eine bläuliche Fluorescenz.

Eigenthümlich verhält sich eine solche Lösung zu Säuren und Salzen.

Lässt man z. B. einige Tropfen Salzsäure in diese Flüssigkeit fallen, so bemerkt man eine heftige Bewegung in derselben und nach 10—20 Secunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer dichten Krystallmasse umgewandelt. Man kann dann das Gefäss umkehren, ohne dass die Mutterlauge herausfliesst. Aber schon nach wenigen Stunden tritt eine Umwandlung der Krystalle ein; es treten körnige Krystalle auf, die sich an den Boden des Gefässes ablagern und darüber befindet sich eine grössere Menge Flüssigkeit. Diese körnigen Krystalle bestehen aus $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$. Aehnlich wie Salzsäure verhalten sich Schwefelsäure und Essigsäure. Lässt man dagegen in

eine solche Lösung tropfenweise concentrirte Kochsalzlösung fallen, so sinkt jeder Tropfen mit einer amorphen Masse umhüllt, in derselben zu Boden. Man kann so viele Tropfen Kochsalzlösung in der Boraxlösung über einander lagern sehen. Rührt man die Flüssigkeit um, so entsteht eine schleimige, emulsive Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit eine fadenziehende Masse absetzt. Dieselbe besitzt Seideglanz, welcher durch kleine Cavitäten bedingt ist. Die anfänglich nur wenig gefärbte Masse wird bald roth, indem sie sehr empfindlich gegen Licht und Ammoniak ist. Sie löst sich in kochendem Wasser oder Alkohol ziemlich leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösungen in der frühern Form wieder aus. Dieselbe besteht aus amorphem Hämatoxylin und dieses mag vielleicht Ursache sein, dass Borax-Hämatoxylinlösung einigen Versuchen zu Folge, im polarisirten Licht bald mehr, bald weniger dreht. Aehnlich dem Chlornatrium verhält sich auch Chlorkalium, Chlorammonium, Ferrocyankalium, saures schwefligsaures Ammoniak, jedoch giebt Chlornatrium die schönste Fällung. Oxalsaures Kali, schwefelsaures, phosphorsaures und kohlensaures Natron erzeugen keine Fällung. Saures schwefligsaures Ammoniak tropfenweise zur Borax-Hämatoxylinlösung gesetzt, bewirkt sofort einen schleimigen Niederschlag. Derselbe verschwindet beim Kochen der Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten derselben in seiner charakteristischen Form wieder aus. Bei fortgesetztem Eintröpfeln von saurem schwefligsauren Ammoniak in die syrupöse Flüssigkeit erreicht man bald den Punkt, bei welchen das amorphe Hämatoxylin verschwindet. Alsdann erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin. Löst man amorphes Hämatoxylin in kochendem Wasser auf, bringt hierzu einen Tropfen Salzsäure, so dass eine deutlich saure Reaction entsteht, so erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin, gewöhnlich mit 2HO.

Unterschwefligsaures Natron löst in der Hitze in bedeutenden Quantitäten das krystallisirte Hämatoxylin mit Purpurfarbe auf; aus der Lösung fällt beim Erkalten amorphes Hämatoxylin, das etwas gefärbt erscheint.

Das Hämatoxylin ist ziemlich schwer löslich in Kochsalzlösung, leichter in gesättigter Chlorbaryumlösung*). Aus letzterer Flüssigkeit wurden anfänglich Krystalle von $C_{32}H_{14}O_{12} + 6HO$ erhalten, die sich aber nach Verlauf von 24 Stunden vollständig zu $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$ umgebildet hatten. Phosphorsaures Natron $\left.\begin{matrix}(NaO)_2\\ HO\end{matrix}\right\} PO_5$ vermag sehr viel Hämatoxylin zu lösen und verhält sich der Boraxlösung ähnlich, behält indessen seine basische Reaction. Vorsichtig angewendet röthet es das Hämatoxylin nur schwach.

XXIV.
Chemische Theorie des Schiesspulvers.

Die unsicheren Grundlagen für die chemische Theorie der Wirkung des Schiesspulvers haben R. Bunsen und Schischkoff durch neue experimentelle Untersuchungen verbessert (Pogg. Annal. CII, 321.) und sind hierbei zu wesentlich von den frühern abweichenden Resultaten gelangt.

Da bekanntlich die normale — man könnte sagen ideelle — Zusammensetzung des Schiesspulvers aus 1 Atom Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohlenstoff in der Praxis nie erreicht werden kann und demzufolge (abgerechnet andere Ursachen, die noch überwiegender sich geltend machen) die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte von den normal zu erwartenden KS, 3C und N abweichen, so hatten die Verf. augenscheinlich folgende Fragen zu beantworten:

1) Wie ist das zu den Versuchen angewandte Pulver zusammengesetzt?

2) Wie der feste Verbrennungsrückstand?

*) Meine frühere Angabe, dass Chlorbaryum mit Hämatoxylin einen rothen Niederschlag bilde, beruht auf einem Versehen. E.

3) Wie die bei der Explosion entstandenen Gase?

4) Wie viel festen Rückstand und wie viel Gase liefert ein bestimmtes Gewicht Pulver?

5) Wie gross ist die Verbrennungswärme und die Flammentemperatur?

6) Wie gross ist der Druck der Pulvergase in dem Raume, welcher mit gekörntem Pulver erfüllt ist, vorausgesetzt, dass keine Wärme durch Strahlung und Mittheilung verloren geht?

7) Welches ist des Pulvers theoretische Arbeit?

Wir schicken die Beantwortung dieser Fragen voran und theilen später die Methoden mit, welche die Verf. bei ihren Untersuchungen benutzten.

1) Die Analyse des zu den Versuchen dienenden Jagd- und Scheibenpulvers ergab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Salpeter	78,99
Schwefel	9,84
Kohlenstoff	7,69
Wasserstoff	0,41
Sauerstoff	3,07
Asche	Spuren.

2) Der feste Rückstand zerfällt in zwei Theile, von denen der eine in Gestalt eines Rauchs bei der Verbrennung eine Strecke weit mit fortgerissen wird, der andere an der Stelle des explodirenden Pulvers zurückbleibt. Wir wollen ersteren Pulverrauch, letztern nach alter Bezeichnungsweise Pulverschleim nennen. Beide sind nicht sehr wesentlich von einander verschieden, nur enthält der Pulverrauch kein Schwefelkalium und dafür kohlensaures Ammoniak. Die Zusammensetzung beider in 100 Th. war:

	Pulverschleim.	Pulverrauch.
Schwefelsaures Kali	56,62	65,29
Kohlensaures „	27,02	23,48
Unterschwefligs. „	7,57	4,90
Schwefelkalium	1,06	—
Kalihydrat	1,26	1,33
Schwefelcyankalium	0,86	0,55
Salpeter	5,19	2,48
Kohle	0,97	1,86
⅔ kohlensaures Ammoniak	—	0,11
	100,52	100,00

Die directe Bestimmung des Kaligehaltes als $\dot{K}\dddot{S}$ lieferte beim Pulverschleim 56,50, aus den einzelnen Posten vorstehender Analyse zusammengerechnet 56,88, also sehr nahe übereinstimmend. Ebenso war das Resultat der directen Bestimmung des Kaligehalts des Pulverrauchs übereinstimmend mit dem aus den einzelnen Posten der Analyse zusammengerechneten.

3) Die bei der Verbrennung des Pulvers aus dem Apparat gesaugten Gase verriethen durch Geschmack und Geruch die Abwesenheit von Cyan, schwefliger Säure und Stickoxyd, auch rötheten sie sich nicht an der Luft, aber sie enthielten sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Ihre quantitative Analyse führte zu folgender Zusammensetzung in 100 Volum.:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
	100,

Den auffälligen Gehalt an Sauerstoff neben brennbaren Gasen erklären die Verf. dadurch, dass der immer noch salpeterhaltige Verbrennungsrückstand des Pulvers während des Erkaltens Sauerstoff entwickeln könne bei einer Temperatur, die zur Entzündung der mit ihrem 17fachen Vol. unverbrennlicher Gase gemengten verbrennlichen nicht mehr ausreiche.

4) Zur Beantwortung der Frage, wie viel fester Rückstand und Gase ein bestimmtes Gewicht Pulver gebe, wurde von der Probe, deren Gase vorher ihrer Zusammensetzung nach angeführt wurden, der Gesammtrückstand d. h. Pulverschleim und Pulverrauch analysirt und daraus so wie aus der bekannten Zusammensetzung des Schiesspulvers (s. oben 1.) die Menge des festen Rückstandes berechnet, da nämlich der sämmtliche Kaliumgehalt des Schiesspulvers sich in dem festen Rückstande wiederfindet. Es enthielten 100 Th. des Gesammtrückstandes der Verbrennung:

$\dot{K}\dddot{S}$	62,10
$\dot{K}\ddot{C}$	18,58
$\dot{K}\ddot{\bar{S}}$	4,80
KS	3,13
$K\ddot{C}y$	0,45
$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	5,47
C	1,07
S	0,20
$(\dot{N}H_4)_2\ddot{C}_3$	4,20

Da in 1 Grm. obigen Schiesspulvers 0,3055 Grm. Kalium enthalten sind, so beträgt die Menge des Verbrennungsrückstandes von der eben angeführten Zusammensetzung, in welcher ebenfalls 0,3055 Grm. Kalium enthalten sind, 0,6806 Grm. Das Quantum der aus 1 Grm. Pulver entwickelten Gase berechnet sich aus dem Sticksoffgehalt des Verbrennungsrückstandes. Zieht man nämlich die in 0,6806 Grm. Rückstand enthaltene Stickstoffmenge (nach obiger Analyse) von der in 1 Grm. Pulver enthaltenen ab, so ergiebt sich die in den Gasen von 1 Grm. Pulver befindliche Menge. Aus dieser lässt sich aber zufolge der Gasanalyse (s. oben 3.) das Quantum Gasgemenge berechnen, welches aus 1 Grm. Schiesspulver sich entwickelte, während dabei ein Rückstand von obiger Zusammensetzung blieb. Dies Gasgemenge beträgt 0,3138 Grm. Die Berechnung stellt sich demnach folgendermaassen:

1 Grm. Pulver enthaltend:				
0,7899 Salpeter 0,0984 Schwefel 0,0769 Kohlenst. 0,0041 Wasserst. 0,0307 Sauerstoff	giebt verbrannt	festen Rückstand	$\dot{K}\dddot{S}$	0,4227 Grm.
			$\dot{K}\ddot{C}$	0,1264 „
			$\dot{K}\ddot{\bar{S}}$	0,0327 „
			KS	0,0213 „
			$K\ddot{C}y$	0,0030 „
			$\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	0,0372 „
			C	0,0073 „
			S	0,0014 „
			$(\dot{N}H_4)_2\ddot{C}_3$	0,0286 „
				0,6806 Grm.

Gase	N	0,0998 Grm.	=	79,40	C. C.
	$\ddot{C}$	0,2012 „	=	101,71	„
	$\dot{C}$	0,0094 „	=	7,49	„
	H	0,0902 „	=	2,34	„
	HS	0,0018 „	=	1,16	„
	O	0,0014 „	=	1,00	„
		0,3138		193,10	C. C.

Eine Gewähr für die Richtigkeit der Rechnung bietet nicht blos die Uebereinstimmung in den beiden zu den Bedingungsgleichungen gewählten Stoffen Kalium und Stickstoff, sondern auch in den andern Bestandtheilen Schwefel, Kohle und Sauerstoff. Es findet sich

im unverbrannten Pulver 0,3050 K, 0,1096 N, 0,0984 S, 0,0769 C, 0,4057 O,

im verbrannten Pulver 0,3050 K, 0,1096 N, 0,0989 S, 0,0780 C, 0,3936 O.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich also, dass weder die quantitative Zusammensetzung des Verbrennungsrückstandes, noch die Menge des entwickelten Gases annähernd mit der theoretischen Voraussetzung über dieselben übereinstimmen. Statt 330,1 C. C. Gas erhält man nur 193,10; statt reinen Schwefelkaliums bildet sich von dieser Verbindung nur etwas über 3 p. C.

5) Bei der Unmöglichkeit, die durch den Verbrennungsprocess allein bedingte Flammentemperatur direct zu messen, muss dieselbe aus der Verbrennungswärme des Schiesspulvers w berechnet werden und zwar ist die Flammentemperatur $= \frac{w}{s}$ d. h. die durch die Verbrennung von 1 Grm. Pulver entwickelten w Wärmeeinheiten, dividirt durch die specifische Wärme s der Verbrennungsproducte des Pulvers (verglichen mit Wasser). Da nun die Verbrennungswärme des Schiesspulvers, nach der unten zu beschreibenden Methode ermittelt, d. h. die Anzahl Temperaturgrade, um welche 1 Th. Wasser durch 1 Th. verbrennenden Pulvers erhitzt wird, 643°,9 C. oder nach einer Correction (s. unten) 619°,5 C. beträgt, so ist die Flammentemperatur

$$\frac{w}{s} = \frac{619,5}{0,207} = 2993^\circ \text{ C.}$$

für das frei in der Luft verbrennende Pulver. Die Zahl 0,207 ist nämlich s, d. h. die Summe der specif. Wärmen der Verbrennungsproducte des Pulvers mit Ausnahme der kleinen Quantitäten $\dot{K}\dddot{S}$, $K\ddot{C}y$, HS, und $(\dot{N}H_4)_2\ddot{C}_3$, deren spec. Wärme überdies unbekannt ist; sie wird erhalten durch Addition der Producte aus den Columnen a und b, deren zweite b die specif. Wärme der in a verzeichneten Gewichte der betreffenden Körper giebt; die letzteren sind aus der sub 4. aufgestellten Tabelle der Verbrennungsproducte berechnet.

	a.	b.	a + b.
$\dot{K}\dddot{S}$	0,4554	0,1901	0,08656
$\dot{K}\ddot{C}$	0,1362	0,2162	0,02944
KS	0,0229	0,1081	0,00248
$\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$	0,0401	0,2388	0,00957
C	0,0079	0,2411	0,00190
S	0,0015	0,2026*)	0,00031
N	0,1075	0,2440	0,02623
$\ddot{C}$	0,2167	0,2164	0,04692
$\dot{C}$	0,0101	0,2479	0,00251
H	0,0002	3,4046	0,00073
O	0,0015	0,2182	0,00033
	1,0000		0,20698 (rund 0,207)

Die Zahl 2993° ist die Temperatur des in freier Luft verbrennenden Pulvers. Geschieht aber die Verbrennung in einem Raume, in welchem die Gase sich nicht ausdehnen können, so ändert sich s, indem man die spec. Wärme der gasförmigen Producte unter constantem Volum nehmen muss. Es wird dadurch $s = 0{,}18547$ und daher

$$\frac{w}{s} = \frac{619{,}5}{0{,}18547} = 3340^{\circ}\,^{**}).$$

---

*) Im Original steht 0,70261, diess ist ein Druckfehler.

**) Es ist nicht abzusehen, wie die Zahl 643,9, aus welcher 619,5 abgeleitet ist, aus dem im Original der Rechnung zu Grunde gelegten Daten erhalten wurde. Denn wenn 0,7125 Grm. Pulver 404,7 Grm. Wasser um 1,14° C. erwärmen, so erwärmt 1 Grm. Pulver 1 Grm. Wasser um 647,5°, nicht 643,9. Diese letztere Zahl ergiebt sich aus den angegebenen übrigen Daten, wenn 1,13° statt 1,14° gesetzt wird. Sollte diess vielleicht ein Druckfehler sein? W.

Immerhin sind jedoch die Zahlen 3340 und 2993 nur Annäherungswerthe, da *s* niemals scharf zu bestimmen ist, weil die spec. Wärme des festen Theils des Verbrennungsrückstandes sich mit der Temperatur ändert.

6) Der Druck, welchen die Pulvergase in dem vom Pulver im gekörnten Zustande angefüllten Raume ausüben, kommt nur auf Rechnung der durch die Wärme ausgedehnten Gase, nicht des festen dampfförmigen Rückstandes, wie man nicht selten annimmt. Denn die Verflüchtigung des letztern ist so unbedeutend, dass bei der Temperatur des brennenden Wasserstoffs (3259° C.) zwar eine an einen haardünnen Platindraht angeschmolzene Perle desselben allmählich verdunstete, aber nie dabei ins Kochen gerieth, also nicht den Druck einer Atmosphäre erreichte.

Es berechnet sich nun der Druck p_0 aus folgender Formel:

$$p_0 = \frac{V(1 + 0{,}00366\ t)}{\frac{Gp}{Sp} - \frac{Gr}{Sr}}$$

in welcher bedeuten: Gp absolutes Gewicht des verbrannten Pulvers.

Sp das relative spec. (granimetrische) Gewicht, d. h. das Gewicht eines C. C. Pulvers im gekörnten Zustande.

V das Volum aus Gp erhaltener Gase bei 0° und 1 Atmosphärendruck.

Gr Gewicht des Verbrennungsrückstandes aus Gp.

Sr das spec. Gew. dieser Gr bei 3340° C.

t Temperatur der Pulverflamme in einem geschlossenen Raum, vorausgesetzt, dass der Raum $\frac{Gp}{Sr}$ für Wärme undurchdringlich sei.

Die Bestimmung von Sr geschah nach einer bis jetzt noch nicht veröffentlichten Methode und lieferte bei 2808° C. die Zahl 1,52 und daraus durch Interpolation bei 3340° die Zahl 1,50, während bei 18° C. 2,35 sich ergab.

Setzt man daher die durch Analyse gefundenen Werthe für das fragliche Schiesspulver in die obige Gleichung ein, nämlich

$$
\begin{aligned}
Gp &= 1{,}000 \text{ Grm.} \\
Sp &= 0{,}964 \text{ „} \\
Gr &= 0{,}6806 \text{ „} \\
Sr &= 1{,}50 \text{ „} \\
V &= 193{,}1 \text{ C. C.} \\
t &= 3340^0 \text{ C.}
\end{aligned}
$$

so ergiebt sich

$$p_0 = 4373{,}6$$

oder wenn Sr = 2,35 gesetzt wird, $p_0 = 3414{,}6$.

Es folgt also daraus, dass ein unter gewöhnlichen Umständen hinter dem Geschoss explodirendes Schiesspulver (vorausgesetzt, dass es dieselbe Zersetzung wie in den Versuchs-Apparaten der Verf. erleidet. D. Red.) niemals einen höheren Druck als 4374 Atmosphären ausüben kann und davon kommen 960 auf die durch Erhitzung bewirkte Ausdehnung des Verbrennungsrückstandes. Man sieht, wie übertrieben die bisherigen Annahmen der Artilleristen sind, die einen Druck von 50000—100000 Atmosphären annehmen.

7) Aus den bis jetzt angeführten Thatsachen leitet sich nun der höchste mechanische Effect oder die theoretische Arbeit des Pulvers nach Formeln ab, rücksichtlich welcher wir auf das Original verweisen. Darnach leistet 1 Kilogr. des untersuchten Pulvers eine theoretische Arbeit von 67410 Meterkilogrammen.

Die analytischen Resultate zu der Untersuchung der Verf. wurden mittelst folgender Methoden erlangt.

Das Schiesspulver wurde mit Wasser ausgelaugt und in der Lösung der Salpeter direct erhalten, der Rückstand theils mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und die Kohle gewogen, theils mit chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt. Die schwefelfreie Kohle unterwarf man der Verbrennungsanalyse.

Der feste Rückstand nach der Explosion, so wie die dabei gebildeten Gase wurden in dem auf Taf I. Fig. 1. abgebildeten Apparate aufgesammelt. Die directe Gewichts-Bestimmung des festen Rückstandes war nicht wohl ausführbar, aber sie ergab sich aus der Summirung der einzelnen analytisch ermittelten Bestandtheile.

In einem durch die Gaslampe *G* schwachglühend erhaltenen Glaskugelapparat *d* wurden die Schiesspulverkörner zersetzt, indem man sie in dünnem Strahl aus dem vulkanisirten Kautschuckrohr *a* durch die mit einer Oeffnung versehene Schlussplatte des Messingstücks *b* in das 1 Meter lange und 2,5 Mm. weite Glasrohr *c* u. s. w. fallen liess. Während das an einem Stjel *p* bewegliche *a* auf *b* aufgesteckt wird, senkt man *a* nach abwärts, um vorzeitiges Herabfallen von Pulver zu verhüten. Ein Theil des festen Pulverrückstands (der Pulverschleim) bleibt fast vollständig in *d* und dessen Röhrenfortsatz haften, während der andere Theil (der Pulverrauch) in dem 1,5—2 Meter langen und 25 Mm. weiten Glasrohr *e e'* sich absetzt. Die Gase wurden mittelst des Aspirators *h* durch das Rohr *f* und die damit verbundenen Sammelröhren *s s* weggesaugt und in letztern nach Schliessung der Quetschhähne *q q q* eingeschmolzen. Es dürfen die aus *e'* entweichenden Gase nicht durch ein Ableitungsrohr unter Wasser aufgefangen werden, weil der geringste Druck ein Zurückschlagen der Flamme aus *d* durch *c* nach *a* bewirkt. Es geschieht diess auch, wenn der Röhrenfortsatz von *d* sich verstopft, aber dabei wurden die Gasapparate nicht zertrümmert und nur *a* auseinander gerissen, ohne dass bei Anwendung von 15—20 Grm. Pulver der Experimentator Gefahr lief.

Der feste Rückstand (Pulverschleim) war eine halbgeschmolzene gelblich-graue compacte Masse, die sich leicht unter Zurücklassung von Kohle in Wasser löste. Die in der Lösung enthaltenen Bestandtheile wurden folgendermaassen bestimmt:

a) Das Schwefelkalium durch Digestion der Lösung mit geglühtem Kupferoxyd, Oxydation des Schwefelkupfers mit rauchender Salpetersäure und Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalz.

b) Das unterschwefligsaure Kali in dem Filtrat von a nach Ansäuerung mit Essigsäure vermittelst einer titrirten Jodlösung nach dem Schema $2\dot{K}\ddot{\mathrm{S}}$ und $J = KJ$ und $\dot{K}S_4O_5$. Wenn der Jodgehalt in 1 Bürettengrad α Grm. und die Anzahl der bis zur Stärkebläuung verbrauchten Büretten-

grade t beträgt, so ist die Menge des unterschwefligsauren Kalis

$$= \alpha \frac{2\dot{K}\ddot{S}}{J} t.$$

c) Das schwefelsaure Kali durch Fällung mittelst Barytsalz.

d) Das Schwefelcyankalium durch colorimetrische Titrirung. Eine titrirte Lösung einer sehr geringen Menge $\ddot{K}Cy$ wurde zu einer hinlänglich verdünnten mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, bis deren Farbe mit der zu dem gleichen Maasse in einem gleichgestalteten Cylinder befindlichen anderen Hälfte der Eisenchloridlösung, welche mit der auf Rhodankalium zu prüfenden Flüssigkeit versetzt war, übereinstimmte. In beiden Cylindern wurde die Verdünnung natürlich gleich erhalten. Wenn 1 Bürettengrad α Grm. Rhodankalium enthielt und t Grade verbraucht wurden, um gleiche Färbung zu erhalten, so war der Gehalt an Schwefelcyankalium $= \alpha t$.

e) Das kohlensaure Ammoniak durch Titrirung. Man destillirte nach Zusatz von reiner Aetzkalilösung das Ammoniak in ein bestimmtes Maass A einer verdünnten Salzsäure, deren Gehalt vorher mit Silbersalz ermittelt war. Nach vollendeter Operation wurde ein mit A gleich grosses Maass A' der Salzsäure mit eben so viel Wasser versetzt, dass A und A' gleiches Volum hatten, und nun beide mit gleichen Mengen Lakmuslösung versetzt und mit einer titrirten Ammoniaklösung austitrirt. Wenn die Menge Salzsäure in einer Maassflasche α, die zur Neutralisirung von A und A' erforderliche Anzahl Bürettengrade der Ammoniakflüssigkeit t und t' heissen, so ist $\frac{\alpha}{t'}(t'-t)$ die dem gesuchten kohlensauren Ammoniak äquivalente Salzsäuremenge und das kohlensaure Ammoniak ergiebt sich demnach

$$= \frac{(\dot{N}H_4)_2\ddot{C}_3}{2HCl} \cdot \frac{a(t'-t)}{t'}.$$

Die Destillation des Ammoniaks geschah aus einer

mit dem Hals nach oben gekehrten Retorte, deren Entwicklungsrohr an dem in die Salzsäure eintauchenden Ende mit einem zolllangen Kautschuckrohr überzogen war, welches ein massiver Glasstab verstopfte. Ein seitlicher Schnitt in die Wand des Kautschuckrohres gestattet den Austritt des Dampfstromes, aber nicht ein Zurücksteigen der Säure in die Retorte, wenn etwa der Druck darin sich minderte.

f) Der Salpeter wurde mit Zink und reiner Schwefelsäure in abgekühlter Flüssigkeit behandelt und das dabei entstandene Ammoniak mittelst bedeutenden Kaliüberschusses abdestillirt und wie in e) titrirt. Man erfährt aus der dort entwickelten Formel den Salpetergehalt, wenn an die Stelle von $\frac{(\dot{N}H_4)_2\ddot{C}_3}{2HCl}$ das Glied $\frac{\dot{K}\,\dddot{N}}{HCl}$ eingesetzt wird.

g) Das kohlensaure Kali und Kalihydrat wurden aus dem Kohlensäuregehalt ermittelt, welchen der getrocknete Niederschlag enthielt, den 1 Maass der zu untersuchenden Flüssigkeit mit der Lösung geschmolzenen Manganchlorürs lieferte.

Dieser Niederschlag enthielt aber ausser kohlensaurem auch Manganoxydulhydrat, welches durch das Kalihydrat gefällt war und aus der Bestimmung der Menge Mangans (als Mn_3O_4) liess sich daher nach Abzug des entsprechenden $\dot{Mn}\ddot{C}$ auch die Menge Kalihydrat aus dem $\dot{Mn}$ berechnen. Von dieser erhaltenen Menge Kalihydrats ist jedoch die mittelst $\dot{Cu}$ aus dem KS entstandene Quantität in Abzug zu bringen.

Dieselben Verfahrungsweisen dienten auch zur Analyse des Pulverrauchs. (Siehe Taf. I. Fig. 1.)

Die in den Sammelröhren *s s* aufgefangenen Gase wurden nach den hinreichend bekannten Methoden Bunsen's analysirt. Rücksichtlich der einzelnen Daten verweisen wir auf das Original.

Die Verbrennungswärme des Schiesspulvers wurde in dem auf Taf I. Fig. 2. abgebildeten Apparat ermittelt. Die Messinghülse *a* enthielt das fein geriebene eingestampfte Pulver, an ihrer Erweiterung *a'* war ein gläsernes Rohr *b* eingekittet,

und dieses trug eingeschmolzen die beiden feinen Platindrähte *p p*, durch welche das Pulver galvanisch entzündet werden sollte. Diese ganze Vorrichtung stand in dem oben offenen Glascylinder *B* und dieser in dem anfangs offenen, dann bei *f* zugeschmolzenen *C* und dieser wiederum in dem mit Wasser gefüllten Messingcylinder *A*, der in einer Ausbauchung das Thermometer *t* und innen die mit den Drähten *r* befestigte Rührvorrichtung *x x* enthielt. *C* ruht mit ihrem Zapfen auf dem Korbe *k*, der auf dem Boden des Messingcylinders liegt und der letztere steht in einem hölzernen Kasten an einem gegen Temperaturwechsel geschützten Orte. Die gläsernen, messingenen und Platin-Theile des Apparats waren gewogen und wurden auf Wasserwerth reducirt.

Die Zahl, welche durch den Versuch erhalten wurde, (643,9° s. oben), bedurfte einer Correction, insofern die entzündlichen Gase des Verbrennungsrückstandes in dem zugeschmolzenen Verbrennungsrohre auf Kosten der darin enthaltenen Luft verbrannten und einen kleinen Ueberschuss an Wärme lieferten. Diesen berechnen die Verf. zu 24,4° C.*) nämlich aus 0,7125 Grm. Pulver.

0,00669 Grm. Kohlenoxydgas mit der Verbrennungswärme 2403 Favre-Silbermann.

0,00014 Grm. Wasserstoff mit der Verbrennungswärme 34462 Favre-Silbermann.

0,00128 Grm. Schwefelwasserstoff mit der Verbrennungswärme 2741 Favre-Silbermann.

Die Wärmevermehrung durch den vermehrten Gasdruck im geschlossenen Rohr vernachlässigen die Verf. als verschwindend klein.

Vergleicht man die corrigirte Zahl 619,5 mit derjenigen, welche sich als Verbrennungswärme des Pulvers berechnet, vorausgesetzt, dass seine verbrennlichen Bestandtheile in freiem Sauerstoff verbrennen, nämlich mit 1039° C.,

---

*) Sollte die Zahl 24,4° nicht etwas zu hoch gegriffen sein, da die Verbrennung in Luft geschah und die Favre-Silbermann'schen Zahlen sich auf die in Sauerstoff beziehen? Jedenfalls ist die Differenz nur unbedeutend. D. Red.

so macht sich der bedeutende Einfluss des im Salpeter enthaltenen Stickstoffs geltend, welcher die Wärmedifferenz zwischen jenen beiden Zahlen bindet, wenn er gasförmig wird.

Fasst man die Resultate der Untersuchungen der Verf. zusammen, so sind sie folgende:

1) Das Schiesspulver zersetzt sich niemals ganz vollständig unter den Umständen, unter denen es gewöhnlich verbrannt wird, kleine Antheile seiner drei Gemengtheile bleiben stets unverbrannt.

2) Die Zusammensetzung des festen wie gasförmigen Verbrennungsrückstandes ist anders als sie der theoretischen Voraussetzung nach sein sollte, selbst wenn die Zusammensetzung des Pulvers sehr nahe mit der Formel $\dot{K}\overset{.:.}{N}, S, 3C$ übereinstimmt.

3) Die Zusammensetzung des festen Verbrennungsrückstandes entfernt sich am meisten von der theoretischen, denn das Schwefelkalium macht davon nur einen kleinen Bruchtheil aus, während es ihn allein bilden sollte. Ueberwiegend sind vorhanden schwefelsaures und kohlensaures Kali, demnächst Salpeter und unterschwefligsaures Kali.

4) Die Gesammtmenge der Gase beträgt nur kaum $\frac{2}{3}$ von der theoretisch verlangten. In ihr befindet sich Sauerstoff neben verbrennlichen Gasen; Oxydationsstufen des Stickstoffs sind nicht darunter, dagegen Kohlenoxyd. Das Volum des Stickstoffs verhält sich zu dem der Kohlensäure nahe wie 1:1,5, der Theorie nach sollte es sich wie 1:3 verhalten.

5) Die Flammentemperatur des brennenden Pulvers und der Druck der Pulvergase sind weit geringer als man bisher anzunehmen pflegte. Der Druck der Gase beläuft sich höchstens auf wenig mehr als 4300 Atmosphären.

XXV.
Ueber destillirtes Wasser.

Von

Dr. Gustav Genth.

Ueber die freiwillige Verdampfung des destillirten Wassers an der Luft oder in einem kleinen geschlossenen vor Staubzutritt geschützten Raume habe ich einige Beobachtungen gemacht, die in die Reihe der Erscheinungen über die Flächenanziehung gestellt werden müssen, da sie aus chemischen Begriffen nicht wohl erklärt werden können. Verdampft man nämlich einen Tropfen Regenwasser auf einem polirten oder auch nur reinen Glasplättchen, so gewahrt man zwar nach der freiwilligen Verflüchtigung keine eigentlichen Rückstände, wohl aber bei schief einfallendem Lichtstrahle ganz deutlich einen blassen Ueberzug an der Stelle des Tropfens und am Rande desselben eine haarfeine gleichsam wie eingeätzte Linie, die scharf die Grösse des ehemaligen Tropfens umgrenzt Stellt man das Glasplättchen vertical gegen den lichten Horizont, so verschwindet der scheinbare Ueberzug nebst der Umrandungslinie, erscheint aber sogleich beim schwachen Anhauchen wieder und zwar so deutlich und markirt, dass man versucht ist, die blasse Decke für einen gebliebenen Rückstand zu erklären. Im Augenblick des Anhauchens überzieht sich die ganze Glasfläche mit dem Hauche, mit alleiniger Ausnahme der Tropfenfläche, die auf der Hauchfläche gleichsam wie durchsichtig erscheint. Nur beim Verschwinden des Hauches bleibt die Tropfenfläche mit einem schwachen Ueberzuge zurück.

Man kann diesen Versuch mehr als hundertmal wiederholen, immer wird man nach dem Anhauchen die Stelle des Tropfens genau wiederfinden, selbst dann noch, wenn das Glas mit einem Tuch vorher getrocknet und gereinigt wurde.

Auch in diesem Falle erscheinen die Tropfenflächen

wie früher wieder, allein mit dem Verschwinden des Hauches sind auch die Flächen spurlos verschwunden.

Hieraus möchte sich nun der Schluss ziehen lassen, dass das Regenwasser, welches unter freiem Himmel, nachdem es 3 Stunden anhaltend geregnet hatte, aufgefangen worden war, irgend einen Rückstand beim Verdampfen hinterlassen habe, weil nach dem Putzen der Glasfläche z. B. mit einem wollenen Tuche die Tropfenflächen nach dem Verschwinden des Hauches nicht mehr zu erkennen gewesen, obwohl sie noch im Augenblick des Anhauchens deutlich hervortraten.

Dieses führte mich darauf, das künstlich destillirte Wasser in gleicher Weise zu untersuchen, ich erhielt aber dieselben Resultate.

Auf Platinblech freiwillig an der Luft verdampft, erscheint die Tropfenfläche wie ein mattweisslicher Anflug, wie ein Flecken auf einem hellseidenen Kleide, der aber im zerstreuten Tageslichte durchaus nicht sichtbar ist, sehr deutlich aber im directen Sonnenlichte wahrnehmbar wird. Beim Anhauchen der Platinfläche treten die Flächenpunkte als halbfettglänzende deutlich von der übrigen Fläche unterscheidbare Stellen hervor.

Es ist eine Eigenschaft dieser Stellen, auf welchen destillirtes Wasser langsam verdampft ist, dass sie beim Anhauchen entweder gar nicht oder nur äusserst wenig bedeckt werden, und dass sie auf der nebelblassen angehauchten Fläche wie durchsichtig von Weitem bemerkt werden können. Dieses ist sowohl bei Platin- als bei Glasflächen der Fall.

Nach gelindem Glühen des Platinblechs ist jede Spur der Tropfenflächen verschwunden und durch nichts mehr hervorzurufen.

Da die Annahme irgend eines festen Rückstandes völlig unstatthaft ist, so bleibt zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen nichts als das bekannte Phänomen der Flächenanziehung übrig.

Die zum Wasser bestehende Adhäsionskraft bewirkt einen Zustand entweder höherer oder geringerer Empfindlichkeit, der von dem Zustand derjenigen Flächen, welche

vom Wasser nicht bedeckt waren jedenfalls verschieden und der vielleicht analog ist mit dem Zustand sehr fein polirter Metall- oder Spiegelplatten, welche beim Anhauchen bekanntlich den Hauch schnell entlassen, demnach keine Verwandtschaft zu Dämpfen und Gasen besitzen.

Vorstehende Thatsachen haben übrigens nichts mit der Beobachtung gemein, welche die Photographen an polirten Silberplatten machten, wenn sie dieselben mit destillirtem Wasser behandelten, nachher trockneten und nach dem Trocknen einen wie von unorganischen Rückständen herrührenden schwachen stellenweisen Ueberzug wahrnahmen. Dieser möchte wohl von höchst fein in der Atmosphäre suspendirtem Staub herrühren, der sich während des Trocknens aus der umgebenden Luft auf die Silberplatte ablagerte.

XXVI.
Ueber einige Nickelerze.

Von

Dr. C. Bergemann.

Von einem verschiedene Uranverbindungen führenden Gange bei Johann-Georgenstadt erhielt ich durch Hrn. Dr. Krantz ein krystallinisches Mineral, welches nach seiner äusseren Beschaffenheit ebenfalls uranhaltig zu sein schien*). Bei der näheren Untersuchung desselben ergab sich jedoch sehr bald, dass dasselbe auch keine Spur von diesem Metalle enthielt, sondern bisher nicht beobachtete Verbindungen von Arsensäure und Nickeloxydul ausmachte.

Das fast handgrosse Bruchstück des Minerals, welches

*) Das Exemplar wurde in einer von Dr. Krantz in Schneeberg 1857 angekauften Sammlung mit den obigen Angaben bezeichnet, vorgefunden.

ich zu sehen Gelegenheit hatte, bildete ein bis zwei Linien starke und scharfbegrenzte Lamellen von gelber und grüner Farbe, die meist durch eine dünne Schicht eines nickeloxydulhaltigen Eisenoxydes getrennt waren. Es fanden sich ferner in dem untersuchten Exemplar viele Höhlungen, ausgekleidet mit kleinen dunkelgrünen Krystallen und ebenso kommt in einigen derselben gediegen Wismuth vor.

Gegenstand der Untersuchung waren diese gelben und grünen Schichten und ferner die kleinen Krystalle der Höhlungen.

1) Die dunkelgrasgrüne Masse ist meistens krystallinisch, an einzelnen Stellen ins Bräunliche gehend und hier amorph und von matterem Ansehen, im Strich lichter, undurchsichtig, Härte = 4, spec. Gew. = 4,838; durch Glühen wird die Farbe nicht verändert. Beim Erhitzen im Glasrohr wird nichts Flüchtiges ausgegeben.

Bei den Löthrohrversuchen entwickelt sich bei der Behandlung auf der Kohle ein starker Arsengeruch, indem der entsprechende Beschlag entsteht; mit Soda in der reducirenden Flamme zusammengeschmolzen wird Arsen ausgetrieben, wobei sich kleine weisse glänzende und spröde Kügelchen von Arsennickel abscheiden, die dem Magnete stark folgen. Borax oder Phosphorsalz bringen hauptsächlich die Nickelreactionen hervor; indem sich zugleich die Gegenwart einer Spur von Kobalt zu erkennen giebt. Durch Löthrohrhitze wird das Mineral nicht geschmolzen.

Durch anhaltendes Glühen des bei 100° ausgetrockneten Pulvers entsteht ein so unbedeutender Gewichtsverlust, dass derselbe nur durch das Entweichen von einer noch zurückgebliebenen Spur von hygroskopischer Feuchtigkeit erklärt werden kann, obgleich die grüne Farbe des Minerals auf eine wasserhaltende Verbindung des Nickeloxyduls schliessen liess.

Durch Säuren, selbst durch Schwefelsäure wird das Mineral nur sehr schwierig vollständig zersetzt und wählt man zu den Versuchen die rein grasgrünen krystallinischen Theile, so hinterbleibt immer ein bedeutender Rückstand von tiefgrüner Farbe, der unter dem Mikroskop betrachtet, eine krystallinische Beschaffenheit zeigt. Dieser

in Säuren unlösliche Rückstand kommt ganz und gar mit den vollständig ausgebildeten Krystallen überein, die sich in den Höhlungen des Minerals finden. Auch durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien erleidet dieser Rückstand keine Veränderung und wird dadurch nicht auflöslicher in Säuren gemacht.

Am vollständigsten und schnellsten erfolgt die Aufschliessung des Minerals durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser digerirt und werden die gelösten Theile abfiltrirt, so hinterbleibt ein braunes Pulver, welches sich jetzt leicht und vollständig in Säuren lösen liess. Benutzt man aber zu dem Versuche nur die dunkelgrünen krystallinischen Parthien des Minerals, so hinterbleiben, wie angegeben, schwerere grüne Theile, die der Einwirkung der Säuren widerstehen und sich vollständig dadurch von den braunen trennen lassen. Diese unlöslichen Theile bilden offenbar nur eine Einmengung in der im Ganzen krystallinischen Masse.

Bei dem Zusammenschmelzen mit Alkalien werden Arsensäure und Phosphorsäure von diesen aufgenommen und die Metalloxyde blieben vollständig nach dem Auslaugen zurück. Sie bestehen aus Nickel, Kobalt, Kupfer, Wismuth nebst einer Spur Eisen.

Die quantitative Zusammensetzung des Minerals ist:

		Sauerstoff.	
$\dot{Ni}$	62,07	13,15	13,35
$\dot{Co}$	0,54	0,12	
$\dot{Cu}$	0,34	0,06	
$\dddot{Bi}$	0,24	0,02	
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	36,57	12,71	12,78
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,14	0,07	
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Fe}}$	Spuren.		
	99,90		

Da $\dot{Ni}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ als die wesentlichen Bestandtheile des Minerals anzunehmen sind, so würde sich nach dem Resultate der vorstehenden Analyse dafür die Formel $\dot{Ni}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ ergeben und sich die Zusammensetzung berechnen zu:

$\dot{Ni}$	61,988
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	38,012
	100,000

Wenn das Mineral sich auch durch seine Zusammensetzung als eine eigene Species charakterisirt, so dürfte doch zweckmässiger erst dann für dasselbe ein Name zu wählen sein, wenn es in grösserer Menge aufgefunden sein wird.

2) Die gelben Schichten des Gesteins bestehen ebenfalls aus arsensaurem Nickeloxydul und beide Bestandtheile sind in dem Verhältnisse mit einander verbunden, wie sie in unreinem Zustande und in Verbindung mit 8 At. HO im Nickelocker vorkommen. Jedoch ist, so viel mir bekannt, eine solche wasserfreie Verbindung noch nicht beobachtet worden.

Das Mineral hat bei einem gleichsam zusammengefritteten Ansehn eine schwefelgelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche, ist amorph, von Flussspathhärte = 4, das spec. Gewicht beträgt 4,982.

Beim Erhitzen im Glasrohr wird nichts verflüchtigt und bei den Löthrohrversuchen zeigt es das oft beschriebene Verhalten des Nickelockers; indessen sind bei dem Zusammenschmelzen mit den Flussmitteln die Reactionen des Kobalts kaum zu bemerken.

Säuren greifen das Mineral sehr wenig und nur langsam an. Die Analyse wurde daher ebenfalls in der Weise ausgeführt, dass dasselbe durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen wurde.

Die Zusammensetzung ist:

		Sauerstoff.
$\dot{Ni}$	48,24	10,22
$\dot{Co}$	0,21	
$\dot{Cu}$	0,57	
$\dddot{Bi}$	0,62	
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	50,53	17,54
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	Spuren.	
	100,17	

Das Mineral bildet demnach $\dot{Ni}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ und besteht nach der Berechnung aus:

$\dot{Ni}$	49,455
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	50,545
	100,000

3) Die oben erwähnten kleinen Krystalle, welche in den Höhlungen mit gediegen Wismuth in diesen verschiedenen Verbindungen von Nickeloxydul mit Arsensäure vorkommen und mit der in dem $\dot{Ni}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ verbreiteten Masse übereinstimmen, bestehen, nach allen Versuchen, welche ich mit denselben angestellt habe, allein aus reinem Nickeloxydul.

Die Krystalle haben meist nur eine Grösse von ½ Linie und bilden vollkommen ausgebildete reguläre Octaëder, oft mit Granatoëderflächen; sie sind von dunkel pistaziengrüner Farbe, besitzen dabei Glasglanz und sind durchsichtig, der Strich erscheint braunschwarz; die Härte steht zwischen Apatit und Feldspath, 5—6; ihr spec. Gewicht fand ich im Mittel von 5 Wägungen = 6,398.

Dieses Nickeloxydul wird von Säuren, selbst bei anhaltendem Digeriren des feinsten Pulvers, fast gar nicht angegriffen und verändert sich beim Zusammenschmelzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien ebenso wenig.

Die Farbe des zu den Versuchen angewendeten Pulvers bleibt dabei ein dunkles Grün und der Glanz der Flächen kleiner Krystalle spiegelnd. Um dieses Nickeloxydul vollständig zur Auflösung zu bringen, musste das geschlämmte Pulver wiederholt mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden.

Bunsen beobachtete schon vor langer Zeit ein künstliches krystallinisches Nickeloxydul und Regnault*) erhielt eine ähnliche Masse von hell-olivengrüner Farbe als zarten Anflug, als Wasserdämpfe über glühendes Nickel geleitet wurden; ebenso erwähnt Genth**) ein solches, giebt aber das spec. Gewicht desselben zu 6,605 an.

---

*) Dies. Journ X, 141.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 139 u. dies. Journ. XXXVII, 222—224.

Nickelarsenikglanz.

Ein neueres Vorkommen ausgezeichnet schöner Krystalle dieses Minerals und namentlich regulärer Octaëder mit untergeordneten Hexaëder- und Pentagondodecaëder-Flächen auf der Pfingstwiese bei Ems, veranlasste mich, mit diesem eine Analyse auszuführen, zumal da Schnabel*) nur eine derbe Varietät von diesem Fundorte zum Gegenstande der Untersuchung gemacht hat.

Die Resultate der Analyse waren:

S	19,04
As	45,02
Sb	0,61
Ni	34,18
Co	0,27
Fe	1,02
	100,14

Nach der Formel Ni_2AsS_2 oder $NiS_2 + NiAs$ berechnet, würde die Zusammensetzung sein:

Ni	35,546
As	45,198
S	19,256
	100,000

XXVII.
Notizen.

1) *Bilder mittelst Jod und Guajakharz darzustellen.*

Von L. E. Jonas, Apotheker in Eilenburg.

Die von mir gemachte Beobachtung, dass Joddämpfe, indem sie über Flächen streichen, sich in Form der feinsten Jodkrystalle an die vorhandenen Erhabenheiten ablagern, führte mich in Verbindung mit den Eigenschaften des Guajakharzes, zu einem Verfahren, Abdrücke von Zeichnungen herzustellen. Das chemische Verhalten einer weingeistigen Guajakharzlösung zu den Haloiden,

*) Ver. d. naturh. Ver. d. preuss. Rheinl. VIII. Jahrg. p. 307.

von denen vorzugsweise das Jod die blaue Farbe des Guajaks hervorruft, lässt leicht einsehen, dass eine Lithographie, überhaupt jedes Bild, das durch Druckerschwärze oder solche Farben hervorgebracht ist, denen keine Glätte weder durch Lack noch Gummi ertheilt worden, nachdem es Joddämpfen ausgesetzt worden, eine blau gefärbte Copie geben muss, wenn es auf ein mit Guajaktinctur befeuchtetes Papier gepresst wird. Der Versuch bestätigt diess sofort.

Wenn nun gleich bis zu einem gewissen Grade von Deutlichkeit jeder Zeit mit bewunderungswürdiger Schnelligkeit die Gegenstände sich abdrücken lassen, so bedarf es doch, um ganz getreue Copien zu erzeugen, einiger Uebung. Denn die durch so einfachen Druck hervorgehenden Bilder sind negativer Art; darunter verstehe ich solche, deren Schlagschatten von Rechts nach Links fallen, während die positiven Bilder das Umgekehrte zeigen müssen. Um nun letztere, die den Gegenstand in richtiger Abbildung zeigen, darzustellen, müssen die vom Jod getroffenen Stellen das Guajakpapier auf das Schärfste durchdringen.

Dazu bedarf es folgender Vorrichtung:

1) Eines Papiers, das von einer besondern eigenen Stärke, Egalität, Festigkeit, Glätte und ausserdem ganz frei von Amylon ist.

2) Einer weingeistigen Guajakharzlösung, welche vorzugsweise die Eigenschaft hat, sich blau zu färben, (wie die chemischen Lehrbücher nachweisen 1 Theil Harz, 32 Theile Weingeist-Alkohol.)

3) Der Innehaltung eines bestimmten Grades von feuchter Beschaffenheit im Augenblick des Druckes und der Unterlagen des zum Druck bestimmten Papiers mittelst jener Guajaklösung.

4) Kräftiger Druck, möglichst mit Hülfe einer Presse auf das Original, welches durch vorhergegangene Uebung passend jodirt sein muss, dass das Jod das Papier durchdringen kann.

Je zarter und reiner das Bild oder die Schrift ist, welche abgedrückt werden soll, desto trefflicher der Erfolg. Doch nicht allein solche Drucksachen, sondern jeder Gegen-

stand, der scharfe Erhabenheiten und Fächen bietet, kann durch Vorrichtungen in Abdruck gebracht werden; dazu gehören vorzüglich Theile von Pflanzen, wie solche nur der Hergang unter Naturselbstdruck bekannt liefert.

Um der Sache einen reellen Werth zu geben, mangelt mir noch augenblicklich die zur Vollendung solcher Abdrücke als Bilder nothwendige Fixirung des blauen Guajakharzes. Sollte diess auch nicht gelingen, so wird dennoch diese chemische Naturselbstabbildung immer eine angenehme, überraschende Unterhaltung und ein Vergnügen gewähren, das der Veröffentlichung dieses Versuchs werth ist.

---

2) *Bereitung von Einfach-Schwefelkalium.*

Dr. A. Baur (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XXX, No. 16) ist bei seinen Versuchen über Bereitung von Einfach-Schwefelkalium zu folgenden Resultaten gekommen:

1) Durch Reduction von schwefelsaurem Kali mittelst Kohle kann nie reines Einfach-Schwefelkalium erhalten werden.

Es bilden sich nämlich immer neben Einfach-Schwefelkalium ein höheres Schwefelkalium und freies Alkali, indem die Schwefelsäure des schwefelsauren Kali früher reducirt wird als das Kali, wodurch ein Gemenge eines höheren Schwefelkaliums mit Kaliumoxyd entsteht, und weil

2) beim weiteren Erhitzen dieses höheren Schwefelkaliums mit Kohle und Alkali, wenn letzteres auch in grossem Ueberschusse vorhanden ist, kein Einfach-Schwefelkalium mehr gebildet wird.

3) Der Wasserstoff als Reductionsmittel des schwefelsauren Kalis angewendet, verhält sich in dieser Beziehung ebenso wie die Kohle.

4) Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf vollkommen trockenes kohlensaures Kali bei einer bis 160° C. steigenden Temperatur wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

5) Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöstes kohlensaures Kali wird die Kohlensäure durch den Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben, sondern es wird zweifach-kohlensaures Kali und eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

6) Eine Lösung, bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilösung und nachheriges Hinzufügen einer gleichen Menge von Kali, kann durch Kohlensäure vollkommen zerlegt werden.

Diess ist auch der Grund, warum eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali fort und fort nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Schwefelverbindung wird durch das zweite Aequivalent der Kohlensäure wieder zerlegt.

7) Alle ermittelten Thatsachen sprechen dagegen, dass eine Lösung, bereitet durch Vermischen einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Kalilösung mit einer gleichen Menge von Kali Einfach-Schwefelkalium enthält, sprechen also auch dagegen, dass sich das Schwefelkalium unzersetzt im Wasser zu lösen vermag.

Wenn also ein Einfach-Schwefelkalium existirt, so kann es nur in festem Zustande bestehen und vielleicht auf directem Wege bereitet werden, worüber der Verf. weitere Mittheilungen in Aussicht stellt.

---

3) *Rumicin.*

Das zuerst von Buchner und Herberger im unreinen Zustande dargestellte und als *Lapathin* beschriebene, nachher von Geiger aus *Rumex patientia* rein dargestellte *Rumicin* ist von K. v. Thann aus *Rumex obtusifolius* (*Rad. lapathi acuti* der Officinen) dargestellt und analysirt worden. Die Resultate stimmen mit der von Gerhardt für die, in *Parmelia parietina* und in der Rhabarberwurzel vorkommende, Chrysophansäure vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_{10}O_4$ überein. Auch das Verhalten des Rumicins ist dasselbe wie das der Chrysophansäure; beide Substanzen sind zufolge der sorgfältigen Vergleichung von Thann's

identisch. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XXXI, No. 18.)

---

4) *Ueber Caprylalkohol und Caprylaldehyd.*

Die bei der Destillation des Ricinusöls mit Kali entstehenden Producte hat G. Dachauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 269) von Neuem untersucht, da die Ungewissheit über das sogenannte Caprylaldehyd noch nicht ganz beseitigt ist. Der Verf. fand, wie Städeler (s. dies. Journ. LXXII, 241), dass das genannte Aldehyd in der That nichts anderes als ein Aceton, das Methylönanthol, sei, dass aber Städeler's Annahme, der bei der Destillation zugleich sich bildende Alkohol sei Oenanthalkohol, nicht zutreffe, wenigstens nicht für die von ihm gewonnene Substanz. Vielmehr zeigten die Analysen, dass dieselbe Caprylalkohol sei.

Es wurde das zwischen 174—178° übergehende Destillationsproduct direct mit Phosphorchlorid behandelt, das Destillat mit Wasser gewaschen und ein bei 171—175° siedendes Product aufgefangen. Dieses hatte die Zusammensetzung des *Chlorcapryls* $C_{16}H_{17}Cl$.

		Berechnet.
C	64,1	64,4
H	11,5	11,4
Cl	23,9	24,4

Das Chlorönanthyl würde verlangen 62,2 p. C. C. und 26,7 p. C. Cl.

Der durch saures schwefligsaures Natron vom Methylönanthol befreite Caprylalkohol verwandelte sich durch Natrium in eine gelbe dicke Masse, die mit Chloracetyl den *essigsauren Capryläther* lieferte. Dieser ist eine in Wasser unlösliche dünne Flüssigkeit von 191—192° Siedepunkt und der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$.

		Berechnet,
C	70,0	69,7
H	11,9	11,6

Der sorgfältig gereinigte Caprylalkohol hatte einen Siedepunkt von 178° und bestand in 100 Th. aus:

		Berechnet nach $C_{16}H_{18}O_2$.
C	73,8	73,8
H	13,9	13,8

Das aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron ausgeschiedene Methylönanthol gab mit Phosphorsuperchlorid ein Destillat, welches mit Wasser gewaschen ein Oel lieferte und dieses ging grösstentheils bei 190—200° über. Dieses Oel war Chlorcaprylen, $C_{16}H_{16}Cl_2$, denn es enthielt 38,9 p. Chlor, berechnet 39,1.

Direct aus Caprylen und Chlor bei Anwesenheit von Wasser dargestellt wurde ein Chlorcaprylen erhalten, welches ebenfalls zwischen 197 und 200° destillirte und 39,4 p. C. Chlor enthielt.

---

5) *Verbindungen des Sulfäthyls, des Aethyl- und des Methyläthers mit Quecksilberjodid.*

A. Loir hat (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 26) *p.* 1280) ebenso wie er früher die Verbindungen dieser Aether mit den Metallchlorüren untersucht hat (s. dies Journ. LIX, 396) nun die Verbindungen derselben mit Quecksilberjodid darzustellen versucht.

Das Sulfäthyl giebt, wie der Verf. gezeigt hat, mit Quecksilberchlorid zusammengebracht, die Verbindung $C_4H_5S, HgCl$. Die Verbindung dieses Aethers mit Quecksilberjodid lässt sich nicht direct darstellen, sie bildet sich aber, wenn die beiden Körper im Entstehungsmomente zusammentreffen.

So entsteht sie, wenn man ein Gemenge von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung $C_4H_5S, HgCl$ in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 100° erhitzt. Der Jodwasserstoffäther reagirt auf das Chlorid dieser Verbindung, wie auf reines Quecksilberchlorid und giebt Chlorwasserstoffäther und Quecksilberjodid, wie diess Schlagdenhauffen gezeigt hat. Das Jodid verbindet sich alsdann mit dem Schwefelwasserstoffäther. Die Röhre

enthält zwei Schichten von Flüssigkeiten; die untere gelbe Schicht wird schnell fest, die obere giebt beim Erkalten einen gelben krystallinischen Körper.

Nach einem zweiten Verfahren erhitzt man auf dieselbe Weise in einer zugeschmolzenen Röhre feines Pulver von Quecksilbersulfuret mit einem Gemenge aus Jodäthyl und Alkohol. In Folge einer gegenseitigen Reaction setzt sich nach dem Erkalten ein gelber krystallinischer Körper ab, den man von dem nicht zersetzten Sulfuret trennt. Nach dieser letztern Methode erhält man mit anderen Sulfureten gleichfalls krystallinische Verbindungen.

Die nach diesen zwei Methoden erhaltene gelbe Verbindung wird durch kochenden Alkohol, in welchem sie wenig löslich ist, gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, sie hat dann das Ansehen von Schwefel.

An einem harten Körper gerieben ändert sich ihre Farbe nicht. Die Verbindung schmilzt bei 110° und krystallisirt durch Erkalten in strahlenförmig angeordneten Nadeln. Bei 180° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Schwefeläthyl und Verflüchtigung von gelbem Quecksilberjodid, das in die rothe Modification übergeht.

Die Analyse führte zu der Formel: C_4H_5S, HgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	8,25	8,8
Schwefel	6,40	5,9
Wasserstoff	2,50	1,8
Quecksilber	35,75	36,7
Jod	47,90	46,8
	100,80	100,0

Die Verbindung des Schwefelmethyls mit Quecksilberjodid erhält man gleichfalls nach oben erwähnten zwei Methoden, wenn man statt der Aethylverbindung die Methylverbindung anwendet.

Das auf diese Weise erhaltene gelbe und durch kochenden Alkohol gereinigte Product schmilzt bei 87° und zersetzt sich bei 165° unter Bildung von Schwefelmethyl und Quecksilberjodid. Es besteht aus:

	Gefunden.	Berechnet nach C_2H_3S, HgJ.
Kohlenstoff	4,1	4,6
Quecksilber	37,3	38,7

6) *Vorkommen von Queksilber im Boden der Stadt Montpellier.*

Bereits im Jahre 1760 ist von Abbé Sauvages, Amoreux, Gouan und Gensanne das Vorkommen von Quecksilber im Boden, auf welchem Montpellier steht, beobachtet worden. Später hat Poitevin nachgewiesen, dass sich dasselbe hauptsächlich in den Strassen Carbonerie, de l'Université, la Grand'Rue und Halle aux Poissons findet. An diesen letztern Orten hat es de Rouville neuerdings beobachtet.

Marcel de Serres macht über diesen Gegenstand (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 1) *p.* 53) folgende weitern Mittheilungen. Er hatte im März 1837 beim Grundgraben in der Grand'Rue eine gewisse Menge Quecksilber gesammelt und in No. 33 des Courrier du Midi darüber berichtet. Ebenso fand er es in einem Kalkmergel, der durch seine Unfruchtbarkeit ausgezeichnet war. Es ist begleitet von Quecksilberchlorür, das bisweilen krystallisirt ist. De Serres hat die Verbindung in Form von ausserordentlich dünnen cylindrischen Verzweigungen in der Grand'Rue gefunden. Dasselbe beobachtete Poitevin, welcher diese Verästelungen ablösen konnte, ohne dass das Quecksilber auslief. In neuen Gräben fand der Verf. kein Calomel, sondern nur Quecksilber in ausserordentlich kleinen Tröpfchen, die aber in Myriaden vorhanden sind und von allen Seiten zusammenfliessen, wenn man das Gestein durch Anklopfen erschüttert.

Das Terrain, in welchem sich das Quecksilber findet, ist wegen der Bebauung sehr schwer genau zu untersuchen.

Die erste Schicht besteht aus einem röthlichen Absatz, ähnlich dem, welcher einen grossen Theil der Knochen führenden Höhlen anfüllt; nur findet sich in dem der Halle aux Poissons keine Spur von Geschieben. Unter dieser Schicht, von geringer Dicke, liegt ein graulicher Mergel, der sehr viel kalkigen Sand und Gerölle aber sehr wenig quarzige Gerölle enthält, die grössten sind kleiner als eine Faust. Diese Geröllschicht ist nicht ganz 3 Meter

mächtig, darunter liegt eine schwache Schicht weisslichen Mergels, der mit alten Bauten zusammenzuhängen scheint.

Unter diesen Schichten findet sich eine dünne Schicht von kalkigem Sandstein von schwachem Zusammenhang mit einem kalkigen Conglomerat, dessen Geschiebe kleiner als die des obern Mergels sind. In den Spalten dieser Gesteine liegen die Quecksilberkugeln. Dieses Vorkommen ist um so interessanter, als es das einzige ist, wo dieses Metall sich in so neuen Formationen findet, deren Schichten ein gewissermaassen untrennbares System bilden. Jedenfalls gehört dieses System der vierten Formation an.

Uebrigens scheint das Quecksilber auf solche Höhe nur in Folge eines Sublimationsprocesses und nicht durch Zersetzung des Quecksilberchlorürs gekommen zu sein, auch wäre die Gegenwart dieser Verbindung in so jungen Formationen eben so schwer einzusehen, wie die des gediegenen Quecksilbers.

Der Verf. bemerkt noch, dass das Quecksilber in verschiedenen Theilen von Montpellier gefunden wird, hauptsächlich aber in der Gegend des Marktes, dass es aber nirgends mit Zinnober zusammen, wohl aber einigemal mit Quecksilberchlorür vorkommt.

---

7) *Eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium* erhielt Wöhler zufällig, als Chromchlorid durch Aluminium zersetzt wurde (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 118).

Ein Gemenge von 1 Theil Chlorkalium und 2 Theilen violettem Chromchlorid wird mit Aluminium in einem Tiegel so geschichtet, dass das Aluminium in der Mitte des Salzes liegt und bis zum Schmelzen der Masse erhitzt. Man nimmt 2 Theile Salz auf 1 Theil Aluminium. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in Wasser gelegt und es hinterbleibt dann die neue Verbindung in feinen Krystallnadeln, welche durch Kochen mit Natronlauge vom überschüssigen Aluminium befreit werden.

Die Krystalle sind quadratische Tafeln und quadratische Prismen mit gerader Endfläche und Abstumpfungen

der Seiten- und Endkanten (wie Idokras), laufen beim Glühen an der Luft mit Stahlfarben an, werden von Natronlauge und concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen und lösen sich in Salzsäure mit grüner Farbe unter Abscheidung von Siliciumoxyd. In trocknem Chlorwasserstoff bildet sich aus der schwach glühenden Krystallmasse Siliciumchlorür, farbloses Chromchlorür und Chloraluminium.

Merkwürdig ist das Verhalten der Verbindung gegen warme concentrirte Schwefelsäure; sie oxydirt sich zu einer grünen Masse, indem sich Wasserstoff entwickelt und Schwefel abscheidet. Augenscheinlich entsteht letzterer aus schwefliger Säure, die (wie beim Kupfer) theilweise Schwefelmetall bildet, welches sich mit dem Säurehydrat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt und dieser tritt in Wechselwirkung mit der schwefligen Säure.

Die Krystalle sind schwerer schmelzbar als Nickel und bilden geschmolzen harte und spröde Metallmassen von 4,9 spec. Gew., welche bei Anwesenheit von überschüssigem Aluminium durch Natronlauge angegriffen werden und dann keine bestimmte Verbindung mehr hinterlassen.

Die Analyse ergab nachstehendes Resultat und wurde so ausgeführt:

Die salzsaure Lösung, von welcher Siliciumoxyd abgeschieden und als $\dddot{Si}$ gewogen war, versetzte man mit überschüssiger Natronlauge und sättigte mit Chlorgas. Nach Entfernung des überschüssigen Chlors durch Erwärmung wurde mit kohlensaurem Ammoniak die unterchlorige Säure zerstört und die Thonerde völlig gefällt; die Chromsäure des Filtrats reducirte man wie gewöhnlich mit Alkohol und bestimmte sie als Chromoxyd, durch Ammoniak gefällt.

Zusammensetzung in 100 Th. a. geschmolzen, b. krystallinisch ungeschmolzen.

	a.	b
Chrom	63,00	63,05
Aluminium	29,08	27,71
Silicium	4,37	5,03
Eisen	3,30	2,61
	99,75	98,40

Kiesel und Eisen sind Verunreinigungen des angewandten Aluminiums. Nach Abzug derselben bleibt die Relation des Chroms zum Aluminium = 66,08 : 33,92, die Verbindung AlCr würde 66,08 Cr und 33,92 Al fordern. Es ist aber überhaupt schwer, eine Formel aufzustellen, da vielleicht das Silicium mit zur Verbindung gehört, wenigstens fand es sich reichlich auch in den best ausgebildeten sehr glänzenden Krystallen.

---

8) *Ueber Schwefelsäure-Derivate der Pflanzenbasen.*

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 5.) p. 235.)

Chinin und Cinchonin lösen sich in rauchender Schwefelsäure, wenn man diese Lösung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, so erzeugt Ammoniak darin keinen Niederschlag. Die andern Alkaloide verhalten sich ebenso. Ich habe speciell das Verhalten der oben genannten untersucht.

Die sehr mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung wurde mit Baryt gesättigt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdampft, man erhielt in zwei Fällen einen farblosen Syrup, welcher sich nur langsam zu einer glasigen, durchscheinenden und zerreiblichen Masse eintrocknen liess, die in allen Verhältnissen in Wasser löslich aber nicht zerfliesslich war; sie schmeckte schwach bitter, bei Chinin etwas stärker als bei Cinchonin. Die zwei Producte sind Barytsalze zweier saurer Schwefelsäure-Derivate des Chinins und Cinchonins; man kann letztere *Sulfochinin-* und *Sulfocinchoninsäure* nennen.

Beide Producte geben beim Verbrennen mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser schwefelsauren Baryt, während die Waschwässer keine Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure und Baryt sind darin in äquivalenten Mengen enthalten.

0,814 Grm. sulfochininsaurer Baryt (bei 100° getrocknet, wobei alles Wasser entweicht) gaben nach dem Glühen 0,220 Grm. schwefelsauren Baryt oder 27,02 p. C.

Diess entspricht der Formel:

$$C_{40}H_{23}N_2SO_3BaO,$$

welche 26,99 p. C. BaO, SO_3 erfordert.

0,615 Grm. sulfocinchoninsaurer Baryt gaben bei 100° getrocknet 0,172 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 28,13 p. C. Die nachstehende Formel erfordert 28,03 p. C.

$$C_{40}H_{23}N_2O, SO_3BaO.$$

Man erhält die zwei neuen Säuren, indem man die Barytsalze mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt. Sie sind fest, nicht krystallisirbar, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, löslich in Alkohol und schmecken sauer. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formeln ausgedrückt:

$$C_{40}H_{23}N_2O_3SO_3, HO$$
$$C_{40}H_{23}N\ O\ SO_3, HO,$$

welche von den Formeln des basisch-schwefelsauren Chinins und Cinchonins nur durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Wasser unterschieden sind.

Die Constitution dieser Verbindungen ist ein Argument mehr für die von den meisten Chemikern angenommenen Formeln:

$$C_{48}H_{24}N_2O_4 \text{ oder } O_2.$$

Dieselbe Reaction tritt auch bei andern Alkaloiden ein, jedem derselben entspricht eine gepaarte Schwefelsäure von der Formel $\overset{+}{A}SO_3$.

---

9) *Ueber ein Verfahren, Zucker zu raffiniren.*

Die Methode, die färbenden organischen Bestandtheile aus Zuckerlösungen mittelst Ochsenblut zu entfernen, hat Daubeny durch ein zweckmässigeres Mittel ersetzt und diess besteht in der Anwendung von Thonerdesuperphosphat (*Report of the Brit. Assoc. Dublin.* 1857. *p.* 45).

Man hat dabei den Vortheil, dass diejenigen Bestandtheile des Ochsenbluts, welche in der Zuckerlösung verbleiben und eine nachmalige Gährung und leichte Zersetzbarkeit derselben veranlassen, bei Anwendung jenes Salzes wegbleiben. Auch schlägt das Superphosphat eine so viel grössere Menge Unreinigkeiten nieder, dass nachher eine viel geringere Menge Thierkohle zur völligen Entfärbung erforderlich ist, als wenn man Ochsenblut angewendet hätte.

Man braucht auf die Tonne gewöhnlichen Zuckers in der Regel nicht mehr als 12 Unzen Superphosphat, während dazu 1—4 Gallonen Ochsenblut erforderlich sind.

Der Verf. meint, dass auch zu andern Reinigungsprocessen das Thonerdesuperphosphat gute Dienste leisten werde.

---

10) *Silber im Meerwasser.*

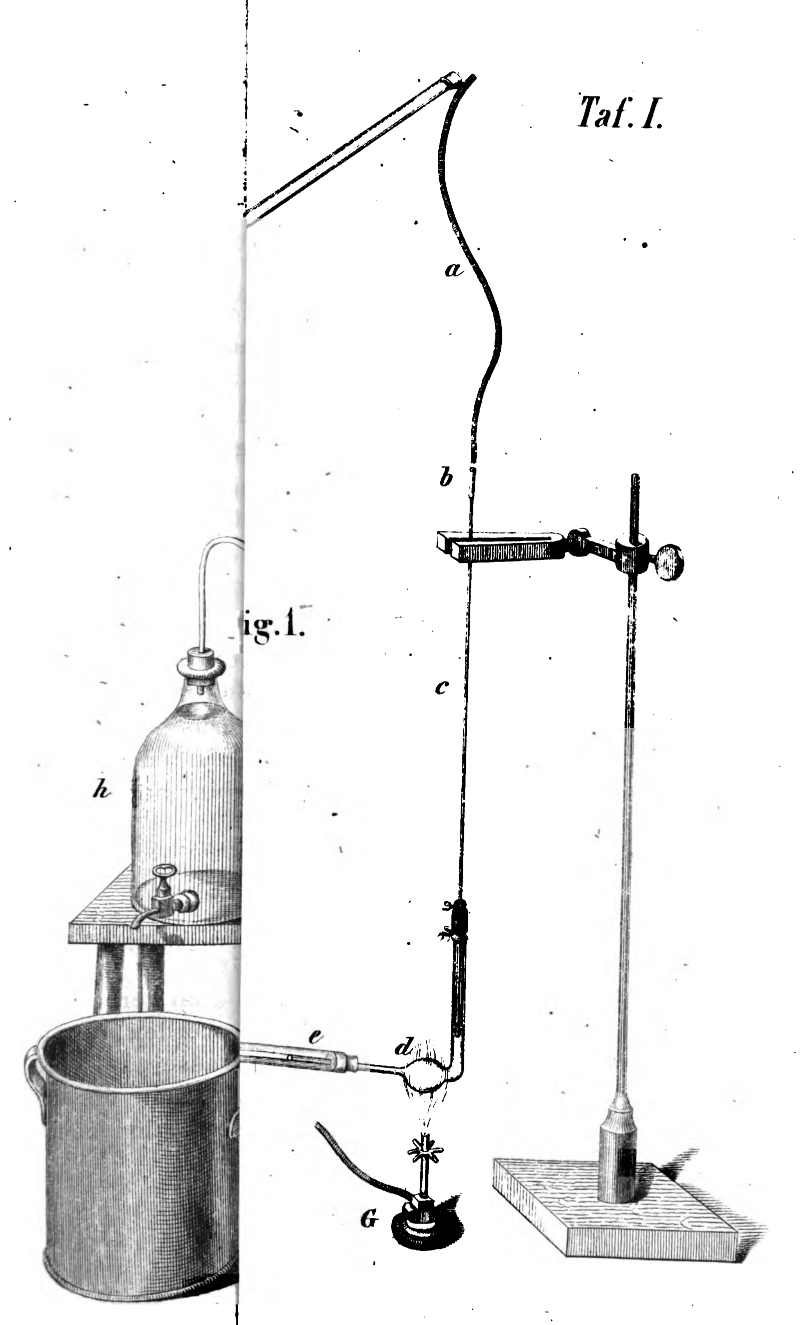
Die zuerst von Field bestätigte Beobachtung Malaguti's (s. dies. Journ. LXXI, 516) ist auch von Bleekrode (Pogg. Ann. CII, 478) an den Schiffsbeschlägen niederländischer Indienfahrer wiederholt. Das Metall war englisches *yellow metal* (Kupfer-Zink) und zu jeder Probe wurde 1 Kilogrm. genommen. Der Beschlag hatte 5—6 Jahre auf dem Schiffe gesessen.

Es enthielten in zwei Versuchen

1000 Kilo Metall 270 Grm. Silber.
1000 „ „ 341 „ „

Setzt man den Silbergehalt auf 300 Grm., so werden, da jedes Jahr 300000 Kilo Metall zu Beschlägen verbraucht und diese circa jedes 6. Jahr erneuert werden, in je 6 Jahren 90 Kilo Silber aus dem Meerwasser reducirt. Diese bleiben in der Legirung (bis jetzt), denn die unbrauchbaren Beschläge werden bei der Fabrikation neuen Metalls mit eingeschmolzen.

Taf. I.





XXVIII.
Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 394. 395.*)

(Fortsetzung von Bd. LXXIII, p. 293 resp. 314.)

II. Isonitrophensäure.

Wasserstoffsalz. (Freie Säure). Der bei der Bereitung der Nitrophensäure im Destillationsgefässe bleibende Rückstand enthält, wie ich bereits angeführt habe, eine neue, nicht flüchtige krystallinische Säure, welche vollkommen dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Nitrophensäure, und welche ich desshalb *Isonitrophensäure* nennen will. Sie bildet sich gleichzeitig mit der Nitrophensäure bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäurelösung, und man kann ihre Gegenwart bald nach dem ersten Aufkochen und dem Aufhören der ersten stürmischen Entwickelung rother Dämpfe nachweisen, wenn man die filtrirte Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschusse von Aetznatronlauge versetzt, wodurch das in überschüssiger Aetznatronlauge schwerlösliche Natriumsalz der Isonitrophensäure krystallinisch gefällt wird. Will man aber zuerst die Nitrophensäure aus der Flüssigkeit abdestilliren, was jedenfalls vortheilhaft ist, und die Isonitrophensäure erst aus der rückständigen Flüssigkeit abscheiden, so hat man sich vor einem Ueberschusse von Salpetersäure zu hüten, weil ein solcher dabei die Isonitrophensäure ganz oder wenigstens theilweise in Binitrophensäure überführt. Die Gegenwart dieser letzteren erkennt man daran, dass die Flüssigkeit, wenn man sie nach dem Filtriren ungefähr 24 Stunden der Ruhe überlässt, farrenkrautartige, in Wasser sehr schwerlösliche Krystalle absetzt; gewöhnlich scheidet sich dabei auch eine ölartige Säure ab, welche

erst nach längerem Aussetzen an die Luft theilweise durch Ausscheidung von Isonitrophensäurekrystallen erstarrt. Um die Bildung der Binitrophensäure zu verhindern, ist es daher zweckmässig, die für die Nitrophensäure angegebene Menge der Salpetersäure möglichst zu verringern, und um eine möglichst concentrirte Lösung der Isonitrophensäure als Rückstand zu erhalten ist es ferner gut, auch nur eine möglichst geringe Menge Wasser zur Auflösung der Phensäure anzuwenden. Als eine vortreffliche Vorschrift für die Bereitung der neuen Säure habe ich nun folgende Verhältnisse gefunden. Vier Theile Phensäure werden in 100 Theilen heissem Wasser gelöst, dieser Lösung 5 Theile rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. zugesetzt, welche vorher mit 20 Theilen Wasser verdünnt worden sind, und nun ungefähr ein Drittheil oder die Hälfte des Gemenges abdestillirt. Dabei erhält man eine beträchtliche Menge Nitrophensäure und der Rückstand enthält keine Binitrophensäure, sondern besteht aus einem grösstentheils an den Wänden des Destillationsgefässes festsitzenden, dunkelbraunen, harzartigen Körper, und aus einer brandgelben Lösung, welche beim Erkalten sich durch Ausscheidung von Oeltröpfchen trübt, und vorzugsweise Isonitrophensäure enthält. Diese filtrirt man noch heiss und die harzartige Masse kocht man mit Wasser aus, wodurch man ihr noch eine nicht unbedeutende Menge Isonitrophensäure entzieht, welche man aus dieser Lösung ganz eben so wie aus jener Flüssigkeit abscheidet. Diese Flüssigkeit kann man nun unmittelbar mit Aetznatronlauge versetzen, wodurch zuerst eine klare Lösung entsteht, durch einen hinreichenden Ueberschuss aber das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig als gelbes Krystallpulver niedergeschlagen wird. Sobald ein weiterer Zusatz auch beim Erkälten keinen weiteren Niederschlag mehr hervorbringt, lässt man erkalten, und bringt dann das Ganze auf ein Filter, oder wenn diess wegen des grossen Aetznatrongehaltes nicht thunlich ist, auf einen mit grobgestossenem Glase halbangefüllten Trichter, wäscht das darauf zurückbleibende Krystallmehl mit etwas verdünnter Natronlauge aus, und reinigt es durch Umkrystal-

lisiren aus der möglichst kleinsten Menge kochenden Wassers. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Menge von Krystallen, welche entweder tafelförmig sind oder Prismen bilden, und welche man durch nochmaliges Auflösen und Behandeln mit Thierkohle noch weiter reinigen kann.

Statt des Aetznatrons kann man sich auch des Kochsalzes zur Fällung des Natriumsalzes bedienen. Man setzt dann der die Isonitrophensäure enthaltenden Flüssigkeit bloss einen kleinen Ueberschuss an Natronlauge zu, lässt erkalten und löst nun bis zur Sättigung Kochsalz darin auf, wodurch das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig in feinen Krystallen niedergeschlagen wird.

Um aus dem Natriumsalze die Säure abzuscheiden bereitet man sich am besten eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung desselben in Wasser, erhitzt diese bis auf ungefähr 40° C. und setzt ihr so lange Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis ihre gelbe Farbe gänzlich verschwunden ist; beim Erkalten wird die so erhaltene Flüssigkeit zuerst milchartig trübe durch Ausscheidung der Säure in kleinen ölartigen Tropfen, endlich aber erfüllt sie sich mit einer Menge feiner, farbloser, nadelförmiger Krystalle von Isonitrophensäure, welche man auf einem Filter sammelt, mit etwas möglichst kaltem Wasser abspühlt und zwischen Fliesspapier trocknet. Wendet man statt der erhitzten eine kalte Lösung des Natriumsalzes an, so entsteht im ersten Augenblicke eine milchige Trübung, bald aber bilden sich, gewöhnlich zuerst auf der Oberfläche, einzelne Krystallnadeln, und endlich erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit ihnen; durch starke Bewegung der Flüssigkeit kann man die Krystallbildung sehr beschleunigen, dann aber erhält man viel kleinere und feinere Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann man die so erhaltene Säure noch weiter reinigen, um aber dabei ein gleichförmiges Product zu erhalten, darf man die Auflösung nur bei + 40° C. anfertigen; bei höheren Temperaturen löst Wasser zwar bedeutend mehr Säure auf, allein da sie unter Wasser schon bei + 45 bis 50° C. schmilzt, so setzt sich alles, was sich über dieser Temperatur

ausscheidet, in geschmolzenem Zustande ab, und sammelt sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit an, von welcher gewöhnlich auch einzelne, Fettaugen gleich ausgebreitete Tropfen auf der Oberfläche schwimmend sich erhalten. Diese flüssige Säure ist aber gewöhnlich nicht farblos, sondern mehr oder weniger gelbröthlich gefärbt, und da sie diese Färbung auch beim Erstarren beibehält, so muss man sowohl beim Umkrystallisiren als auch beim Ausscheiden der Säure aus ihren Salzen die Bildung der flüssigen Säure zu vermeiden suchen, wenn man sie nur in farblosen Nadeln erhalten will. Durch freiwilliges Verdampfen der ätherischen Lösung kann man die Isonitrophensäure aber auch in Krystallen erhalten, welche von den eben beschriebenen Nadeln wesentlich verschieden sind, ohne jedoch sich von diesen weder durch einen Wassergehalt, noch durch irgend eine sonstige Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu unterscheiden. Die Säure ist in Aether ausserordentlich leicht löslich, und wenn ich diese Lösung in einem Cylinder mit hohen Wänden freiwillig verdampfen liess, erhielt ich Krystalle von 6 bis 8 Linien Länge und mehr als einer Linie im Durchmesser, welche stets da eine gelbröthliche Farbe besassen, wo sie dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, aber vor diesem geschützt auch farblos erhalten werden können. Hr. v. Kokscharow hat durch später von ihm mitzutheilende Messungen gefunden, dass die Form dieser Krystalle zwar von der der farblosen Nadeln so verschieden ist, dass man sie ohne Kenntniss ihrer chemischen Identität unbedingt für eine andere halten würde, dass aber dennoch die beiden Formen nicht nur einem und demselben Krystallsysteme (dem monoklinoëdrischen) angehören, sondern auch die Winkel ihrer Prismen nur eine Differenz von einem Grade zeigen, welche möglicherweise in, durch die Unvollkommenheit der Krystalle bedingten, Beobachtungsfehlern ihren Grund haben könne, und dass endlich auch die Axen der beiden, die Hauptverschiedenheit der Formen bildenden, Hemipyramiden in dem einfachen Verhältnisse von 1 zu 2 stehen. Demzufolge ist es nun zwar nicht sehr wahrscheinlich, das die *Isonitrophensäure* dimorph

sei, jedenfalls aber krystallisirt sie in zwei sehr leicht zu unterscheidenden Modificationen, welche ich der Bequemlichkeit wegen als *farblose* und *gefärbte* bezeichnen werde, dabei aber bemerke, dass die letztere Bezeichnung sich nur auf die Eigenschaft bezieht, durch die Einwirkung des Lichtes sich zu färben.

Die farblose Modification bildet sich vorzugsweise beim Krystallisiren aus wässrigen Lösungen, sowohl wenn man nach obigen Angaben verfährt, als auch beim freiwilligen Verdampfen von verdünnten Lösungen und Mutterlaugen. Aus letzteren erhielt ich jedoch zuweilen neben messbaren farblosen und beim Aussetzen an die Luft farblos bleibenden Krystallen auch einzelne auf ihnen aufsitzende Krystalle der gefärbten Modification, und an einem solchen, besonders gut ausgebildeten, messbaren Krystall beobachtete Hr. v. Kokscharow zwei, an den aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystallen fehlende, Flächen. In einer ziemlich viel freie Schwefelsäure enthaltenden Mutterlauge hatte sich bei längerem Stehen alle beim freiwilligen Verdampfen zuerst in farblosen Nadeln ausgeschiedene Säure in Krystalle der gefärbten Modification umgewandelt, und überhaupt scheint die Gegenwart von Schwefelsäure der Bildung der Krystalle der gefärbten Modification günstig zu sein, denn beim Zersetzen von Lösungen isonitrophensaurer Salze durch einen Ueberschuss von ihr auf einer Glasplatte unter dem Mikroskope erhielt ich zuweilen unmittelbar ausser den gewöhnlich auftretenden Nadeln auch andere viel kürzere und dickere Krystalle, deren Form eine auffallende Aehnlichkeit mit den aus Aether erhaltenen Krystallen der gefärbten Modification hatte.

Die gefärbte Modification hat eine gelbröthliche Farbe oder nimmt wenigstens beim Liegen an der Luft eine solche oder eine dunklere an, welche letztere aber wahrscheinlich schon von einem Zersetzungsproducte herrührt, weil dunkler gefärbte Krystalle beim Auflösen in Wasser einen kleinen gefärbten Rückstand lassen; sie ist gewöhnlich auf den ersten Blick von der farblosen zu unterscheiden, da ausser der Form auch ihr Glanz ein anderer und

zwar mehr Fettglanz ist, während die farblose, namentlich wenn sie noch in der Flüssigkeit sich befindet, starken Demantglanz besitzt. Sie bildet sich vorzugsweise aus ätherischen Lösungen, allein durch schnelles Verdunsten solcher Lösungen, auf einem Uhrglase z. B. oder in einer flachen Schale, kann man auch Krystalle der farblosen Modification erhalten, welche gewöhnlich die Mitte des Gefässes einnehmen, während am Rande die sich beim Verdampfen hinaufziehende concentrirte Lösung allmählich zu verworrenen Krystallisationen der gefärbten Modification erstarrt.

In festem Zustande scheint die gefärbte Modification niemals in die farblose übergehen zu können, allein durch Auflösen in Wasser geschieht diess mit Leichtigkeit und vollständig. Die farblose Modification geht aber auch in festem Zustande in die gefärbte über, und zwar habe ich darüber folgende Beobachtungen gemacht. Farblose, aus wässriger Lösung erhaltene Nadeln, welche, nachdem sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, ihre Durchsichtigkeit verloren und eine röthliche Färbung angenommen hatten, liessen beim Zerdrücken unter dem Mikroskope deutlich erkennen, dass sie mit Beibehaltung ihrer äusseren Form in unzählige kleine Krystalle der gefärbten Modification umgewandelt worden waren. Auf gleiche Weise fanden sich auch einzelne der durch Verdampfen der ätherischen Lösung auf einem Uhrglase am Rande entstandenen farblosen Nadeln umgewandelt, nachdem sie einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren. Sehr feine, durch Pressen zwischen Fliesspapier in eine feste Masse zusammengedrückte farblose Krystalle, welche nach dem Trocknen zufällig mit Schwefelsäure leicht benetzt worden und eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt geblieben waren, hatten sich auf der dem Lichte zugekehrten Seite mit einem Ueberzuge der gefärbten Modification bedeckt, während diess auf der entgegengesetzten Seite nur in viel geringerem Maasse geschehen war. Zwischen vollkommen gleichförmigen, durch Eintrocknen eines Tropfens einer Mutterlauge von der Zersetzung des Natronsalzes durch Salzsäure auf einer Glasplatte erhaltenen

Krystallen der farblosen Modification, welche der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurden, fanden sich am folgenden Tage einzelne gelbröthliche Krystalle der gefärbten Modification, und endlich waren farblose Krystalle, welche durch Verdampfen eines Tropfens alkoholischer Lösung auf einer Glasplatte entstanden und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, schon am anderen Tage fast zur Hälfte in durchsichtige, flachausgebreitete Krystalle der gefärbten Modification übergegangen, welche vorzugsweise an der Peripherie der weitausgebreiteten Krystallisation sich gebildet hatten, und durch ihre Färbung auf den ersten Blick von dem Reste der farblosen Nadeln zu unterscheiden waren. Vergebens habe ich jedoch mich bemüht, durch weiteres Aussetzen an das Sonnenlicht auch den Rest der farblosen Nadeln umzuwandeln, und oft hat es mir nicht gelingen wollen, auch nur den kleinsten Anfang einer Umwandlung hervorzurufen; dann aber bemerkte ich gewöhnlich durch das Mikroskop eine mehr oder weniger tief eindringende Aenderung in der Structur der Nadeln, welche verschieden von der bereits oben erwähnten zu sein schien. Alle meine Beobachtungen zusammengenommen glaube ich annehmen zu müssen, dass die farblose Modification wenigstens auf zweierlei Weise in die gefärbte übergehen kann, durch allmähliches Annehmen der flüssigen Form und langsames Wiedererstarren zu grösseren Krystallen, und durch directe Umwandlung der einen festen Form in die andere ohne Verflüssigung; jedenfalls aber bedarf dieser Gegenstand noch eines weiteren Studiums.

In Alkohol ist die Isonitrophensäure ungemein leicht löslich, und eine sehr kleine Menge davon ist hinreichend um einen grossen Haufen nadelförmiger Krystalle in eine ölartige Auflösung zu verwandeln, wobei eine bedeutende Wärmeabsorption stattfindet. Beim Verdampfen dieser Auflösung auf einem Uhrglase scheidet sich die Säure in Krystallen der farblosen Modification aus, von denen mit der Zeit bald mehr, bald weniger, in die gefärbte übergehen. Setzt man der concentrirten alkoholischen Lösung tropfenweise Wasser hinzu, so wird sie milchig, indem kleine

Tröpfchen flüssiger Säure ausgeschieden werden, welche sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit ansammeln. Hat man nur wenig Wasser zugesetzt, so kann sich die flüssige Säure, wenn man sie unter der weingeisthaltigen Flüssigkeit stehen lässt, lange in diesem Zustande erhalten; ich sah oft erst nach mehreren Tagen einzelne grössere Krystalle darin sich bilden und nur allmählich ihre ganze Masse in eine einzige Gruppe grosser Krystalle übergehen, welche der gefärbten Modification angehörten und die grösste Aehnlichkeit mit den aus ätherischer Lösung erhaltenen zeigten. Setzt man der alkoholischen Lösung mehr Wasser hinzu als zur Ausscheidung der flüssigen Säure erforderlich ist, so wandelt sich diese schneller in Krystalle um, namentlich wenn das Gemenge durch Schütteln bewegt wird; ich erhielt dann je nach der Menge des zugesetzten Wassers und der Concentration der Auflösung entweder ein Gemenge von Krystallen beider Modificationen, oder nur farblose nadelförmige Krystalle, welche letztere sich vorzugsweise aus der über der flüssigen Säure befindlichen wässrig-weingeistigen Lösung ausschieden.

Die *Isonitrophensäure* zeigt einen verschiedenen Schmelzpunkt, je nachdem man sie entweder in trocknem Zustande oder unter Wasser der Einwirkung der Wärme aussetzt. Der Schmelzpunkt der trocknen Säure liegt ungefähr bei + 110° C., während sie unter Wasser schon zwischen + 40 bis 50° C. schmilzt, und, einmal geschmolzen, auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen noch flüssig sich erhalten kann.

Erhitzt man die trockne *Isonitrophensäure* über ihren Schmelzpunkt hinaus, so fängt sie endlich an zu kochen und destillirt grösstentheils unzersetzt über. Sie verflüchtigt sich aber auch bei einer viel niedrigeren Temperatur und zwar noch weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, wie ich diess beim Abdampfen ihrer, behufs der Analyse durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten, Salze zu beobachten Gelegenheit hatte; gegen das Ende des Trocknens nämlich, wenn auf einer über die Abdampfschale gelegten Glasplatte schon keine Wasserdämpfe mehr sich condensirten,

erschienen auf derselben allmählich eisblumenartige Krystallisationen von *Isonitrophensäure*, und man darf daher dieses Trocknen nur bei einer sehr wenig gesteigerten Temperatur vornehmen, wenn man keinen Verlust erleiden will. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich beim Kochen kleine Mengen von *Isonitrophensäure*, welche bedeutender werden, wenn die Flüssigkeit durch einen starken Salzgehalt einen höheren Kochpunkt besitzt.

Die *Isonitrophensäure* ist geruchlos; in fester Form auf die Zunge gebracht hat sie anfangs einen süsslichen Geschmack, der aber bald durch einen brennenden ersetzt wird. Den Speichel färbt sie intensiv gelb.

Bei der Analyse gab die *Isonitrophensäure* ganz dieselben Resultate wie die Nitrophensäure. Von 0,495 Grm. aus wässriger Lösung in farblosen Nadeln krystallisirter Säure wurde erhalten: Kohlensäure 0,938 Grm. im Kaliapparate und 0,003 im Kalirohre, also im Ganzen 0,941 Grm., welche 0,2566389 Grm. oder 51,84 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,158 Grm., welche 0,017555 Grm. oder 3,55 p. C. Wasserstoff entsprechen.

		In 100 Theilen.		
				Nitrophensäure.
		Berechnet.	Gefunden.	Gefunden.
C_{12}	900,00	51,80	51,84	51,87
H_5	62,50	3,60	3,55	3,66
N	175,06	10,07		
O_6	600,00	34,53		
	1737,56	100,00		

Die durch diese Analyse bewiesene Gleichheit der Zusammensetzung der beiden Säuren habe ich ausserdem noch durch die Analyse eines Silbersalzes bestätigt, welche ich bei diesem anführen werde.

Durch Vereinigung mit den Basen giebt die *Isonitrophensäure* zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, dennoch aber ist sie nur als eine einbasische Säure zu betrachten, denn sie besitzt nur ein Aethylsalz. Die neutralen Salze sind in wasserhaltigem Zustande meist gelb oder braungelb, in wasserfreiem Zustande aber meist ziegelroth; eines der Silbersalze zeichnet sich durch eine prachtvolle Purpurfarbe aus. Den sauren Salzen kann durch Behandlung mit Aether das zweite Aequivalent

Säure vollkommen entzogen werden. Die *Isonitrophensäure* ist aber nur eine schwache Säure, welche zwar aus den kohlensauren Salzen der Alkalimetalle (und aus *Magnesia alba*) die Kohlensäure auszutreiben vermag, kohlensaure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreift.

Ammoniumsalze. Das neutrale sowohl als das saure Salz krystallisiren in brandgelben Nadeln. Das neutrale Salz erhält man durch Auflösen der Säure mit Hilfe von Wärme in überschüssigem wässrigen Aetzammoniak, und das saure Salz durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung des neutralen. Beim Erhitzen schmelzen beide Salze und geben ihr Ammoniak allmählich vollständig ab.

Kaliumsalze. 1) Neutrales Salz. Die *Isonitrophensäure* löst sich in sehr verdünnter Kalilauge sehr leicht auf, durch einen Ueberschuss von Aetzkali aber schlägt sich aus dieser Lösung ein goldgelbes Salz in mikroskopischen, aus verworrenen Blättern zusammengesetzten Krystallgruppen nieder. Löst man das von der alkalischen Lösung abfiltrirte Salz in wenig heissem Wasser, so sondert sich aus dieser Lösung beim Erkalten das neutrale Salz sehr allmählich in goldgelben, aus verworrenen Krystallen zusammengesetzten Krusten ab. 0,256 Grm. dieses lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 130° C. 0,043 Grm. oder 16,79 p. C. Wasser, 4 Aequivalente entsprechen aber 16,89 p. C. Dabei hatte sich die Farbe des Salzes von dem *orangé-jaune* 5 des ersten chromatischen Kreises von Chevreul*) in das *orangé-jaune* 2 verändert, beim Liegen an der Luft nahm es aber seine frühere Farbe wieder an, und erlangte dabei durch Anziehen von Wasser auch genau sein früheres Gewicht wieder.

---

*) *Cercles chromatiques de M. E. Chevreul, réproduits au moyen de la chromocalcographie par R. A. Digeon. Paris, rue Galande No. 65. 1855.*

		In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Isonitrophensäure — H =	1725,06	64,745	83,21
1 „ Kalium	489,30	18,365	
4 „ Wasser	450,00	16,890	16,79
	2664,36	100,000	100,00

2) Saures Salz. Setzt man zu einer kalten, concentrirten Lösung des neutralen Salzes, z. B. zur Mutterlauge vom Umkrystallisiren desselben, vorsichtig Essigsäure hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle des sauren Salzes aus. In grösseren Krystallen kann man es erhalten, wenn man gleiche Aequivalente neutrales Salz und freie Säure zusammen in einer hinreichenden Menge Wasser auflöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Aus seiner wässrigen Lösung wird dieses Salz durch andere Salze, z. B. essigsaures Kali, Chlorkalium und Salpeter, krystallinisch gefällt, wobei zuerst eine durch Ausscheidung ölartiger Tropfen von wahrscheinlich freier Säure bewirkte Trübung entsteht. Das Salz ist wasserhaltig und zwar scheint es 4 Aequivalente Wasser zu enthalten, denn ich erhielt beim Erhitzen einen Verlust von 10,42 p. C., während 4 Aequivalente 10,22 p. C. verlangen. Der Punkt, bei welchem das Wasser weggeht, liegt aber demjenigen nahe, bei welchem auch freie Säure aus dem Salze sich zu verflüchtigen anfängt, und desshalb ist es kaum möglich, ganz scharfe Resultate zu erhalten.

Natriumsalze. 1) Neutrales Salz. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits ausführlich bei der Darstellung der Säure angegeben worden; über seine Krystallform wird Hr. v. Kokscharow nächstens Mittheilungen machen. Das aus der wässrigen Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur angeschossene Salz ist wasserhaltig und hat eine gelbbraune Farbe; beim Liegen an der Luft verliert es aber seine Durchsichtigkeit und seine Farbe ändert sich durch Verlust von Krystallwasser ziemlich schnell in eine rein gelbe um. Erhitzt man das so bei der gewöhnlichen Temperatur verwitterte Salz bis $+110^0$ C., so verliert es genau noch eben so viel Wasser als vorher, und nimmt dabei eine ziegelrothe Farbe an (*rouge-orangé* 5 des ersten Chevreul'schen Kreises); beim Stehen an der Luft aber

zieht dieses wasserfreie rothe Salz wieder genau so viel Wasser an, als es durch das Erhitzen verloren hatte, und seine Farbe geht dabei wieder in das frühere Gelb über. 1,323 Grm. krystallisirtes Salz, welches durch Pressen und Liegen zwischen Fliesspapier möglichst von aller anhängenden Mutterlauge befreit worden war, verlor beim Erhitzen 0,402 Grm. oder 30,38 p. C. Wasser. Nach 24stündigem Stehen wog das Salz wieder 1,118 Grm. und hatte also 0,197 Grm. oder 14,88 p. C. wieder angezogen. Diese 1,118 Grm. verloren beim abermaligen Erhitzen (bis + 140° C.) wiederum 0,203 Grm. Wasser, was 15,34 p. C. von den angewendeten 1,323 Grm. des krystallisirten, oder 18,15 p. C. von den 1,118 Grm. des verwitterten Salzes beträgt. Demzufolge enthält, wie die nachstehende Berechnung zeigt, das krystallisirte Salz 8, das verwitterte aber 4 Aequivalente Wasser.

			In 100 Theilen.	
			Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	1725,06		
1 „	Natrium	289,73		
1 Aeq.	wasserfreies Natriumsalz	2014,79	81,74	81,85
4 „	Wasser	450,00	18,26	18,15
		2464,79	100,00	100,00
1 Aeq.	wasserfreies Salz	2014,79	69,12	69,62
8 „	Wasser	900,00	30,88	30,38
		2914,79	100,00	100,00

Wasser löst 4,5 p. C. des wasserfreien, oder 6,5 p. C. des krystallisirten Salzes auf, Zahlen zu welchen ich durch Eindampfen der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des reinen Salzes gelangt bin.

2) Saures Salz. Versetzt man eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung des neutralen Salzes unter Umrühren tropfenweise mit Essigsäure, so erfolgt bald eine reichliche Ausscheidung prismatischer Krystalle des sauren Salzes; durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Wasser, worin es bedeutend weniger löslich ist als das neutrale, erhält man es in schönen feinen Prismen von orangegelber Farbe (*orangé-jaune* 1 ungefähr). Das Salz ist wasserhaltig, und zur Ausmittelung der Menge desselben habe ich es auf folgende Weise behandelt. 0,546 Grm. wurden auf einem gewogenen Filter so lange

mit Aether ausgezogen, als dieser beim Verdampfen noch einen Rückstand gab, und auf diese Weise durch Verdampfen der ätherischen Lösung 0,224 Grm. oder 41,03 p. C. trockner krystallisirter Säure erhalten. Der auf dem Filter bei + 140° C. getrocknete Rückstand betrug 0,261 Grm. oder 47,80 p. C. an wasserfreiem, neutralen Salze, und der Verlust an Wasser betrug also 0,061 Grm. oder 11,17 p. C. Bei einer zweiten Analyse erhielt ich von 0,420 Grm. 0,175 Grm. oder 41,66 p. C. Säure, 0,200 Grm. oder 47,62 p. C. wasserfreies Salz und als Verlust 0,045 Grm. oder 10,72 p. C. Wasser. Die Mengen des Wassers entsprechen aber, wie die Berechnung zeigt, sehr nahe 4 Aequivalenten, und die erhaltenen Mengen des neutralen Salzes und der Säure stimmen hinreichend genau mit dieser Berechnung.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden.	
1 Aeq. neutrales Natriumsalz	2014,79	47,94	47,80	47,62
1 „ Isonitrophensäure	1737,56	41,35	41,03	10,66
4 „ Wasser	450,00	10,71	11,17	10,72
	4202,35	100,00	100,00	100,00

Baryumsalze. I. Neutrales Salz. Durch Vermischen heisser Lösungen von Chlorbaryum und neutralem Natriumsalz erhielt ich beim Erkalten dieses Salz in 1—2 Linien grossen zusammengruppirten rhombischen Tafeln von braungelber Farbe; wendet man kalte so verdünnte Lösungen an, dass sie beim Zusammenbringen klar bleiben, so erhält man es nach einiger Zeit oder beim freiwilligen Verdampfen in einzelnen gut ausgebildeten rhombischen, durch Combination eines monoklinoëdrischen Prismas mit der basischen Endfläche gebildeten Krystallen. Es ist wasserhaltig und giebt schon bei der gewöhnlichen Temperatur einen Theil seines Krystallwassers ab, jedoch bedeutend langsamer als diess beim neutralen Natriumsalze der Fall ist. Beim Erhitzen bis + 120° C. verloren 0,590 Grm. des Salzes 0,153 Grm. oder 25,93 p. C. Wasser; durch mehrtägiges Liegen an der Luft hatte eine andere Quantität nahe an 12 p. C. Verlust erlitten und es scheint also auch dieses Salz, gleich dem Natriumsalze, die Hälfte seines Krystallwassers schon bei der gewöhnlichen, die

andere Hälfte aber nur in höherer Temperatur abgeben zu können. Das bei + 120° getrocknete, wasserfreie Salz hatte durch 24stündiges Liegen an der Luft sein Gewicht nicht vergrössert.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Isonitrophensäure — H	= 1725,06	49,54	74,07
1 „ Baryum	856,77	24,61	
8 „ Wasser	900,00	25,85	25,93
	3481,83	100,00	100,00

2. Saures Salz. Dieses Salz habe ich durch Auflösen gleicher Aequivalente neutralen Salzes und freier Säure in Wasser und freiwilliges Verdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche, wie die Analyse gezeigt hat, 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten. 0,516 Grm. desselben wurden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wobei nach gelindem Glühen 0,140 Grm. wasserfreies Chlorbaryum zurückblieb; dieses entspricht 0,0922642 Grm. oder 17,94 p. C. Baryum. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung wurden 0,374 Grm. *Isonitrophensäure* erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Baryum ersetzten Wasserstoffs 72,71 p. C. betragen: eine Menge, welche etwas zu klein ausfallen musste, da sich beim Erhitzen des Chlorbaryums noch eine geringe Menge Säure verflüchtigte. Als Verlust wurden also 9,85 p. C. Wasser erhalten, dessen Menge aus dem eben angeführten Grunde etwas zu hoch ausgefallen sein musste.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq. Isonitrophensäure — H	= 3462,62	72,60	72,21
1 „ Baryum	856,77	17,96	17,94
4 „ Wasser	450,00	9,44	9,85
	4769,39	100,00	100,00

Strontiumsalze. 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt, bildet es gelbe nadelförmige, luftbeständige Prismen, welche beim Erhitzen durch Wasserverlust undurchsichtig werden. 0,441 Grm. davon hatten bei + 180° C. 0,113 Grm. oder 25,64 p. C. Wasser verloren, und das so getrocknete Salz zeigte nach 24stündigem Liegen an der Luft keine Gewichtsvermehrung.

Da diess genau 7 Aequivalente Wasser beträgt, so habe ich auch noch den Strontiumgehalt ausgemittelt, und dabei von 0,500 Grm. des wasserhaltigen Salzes 0,188 Grm. schwefelsauren Strontian erhalten, welche 0,0895 Grm. oder 17,90 p. C. Strontium entsprechen. Da nun auch diese Zahl fast genau mit der Berechnung eines 7 Aequivalente Krystallwasser enthaltenden Salzes übereinstimmt, so muss das Salz in der That 7 Aequivalente Krystallwasser enthalten.

			In 100 Theilen.		
			Berechnet.	Gefunden.	
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	1725,06	56,49		74,36
1 „	Strontium	545,93	17,85	17,90	
7 „	Wasser	787,50	25,75		25,64
		3058,49	100,00		100,00

2. Saures Salz. Auf die beim Baryumsalze angegebene Weise kann man auch ein saures Strontiumsalz erhalten, welches in hellgelben Prismen krystallisirt.

Calciumsalze. 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt, bildet es gelbe Nadeln, welche 4 Aequivalente Krystallwasser enthalten. 0,460 Grm. lufttrockner Krystalle wurden bis + 170° C. erhitzt, und verloren dabei 0,083 Grm. oder 18,04 p. C. Krystallwasser.

			In 100 Theilen.	
			Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Isonitrophensäure — H =	1725,06	71,09	81,96
1 „	Calcium	251,65	10,37	
4 „	Wasser	450,00	18,54	18,04
		2426,71	100,00	100,00

2. Saures Salz. Aus einer heissbereiteten wässrigen Lösung von gleichen Aequivalenten neutralen Salzes und freier Säure schossen beim Erkalten feine, kurze und flache Prismen des sauren Salzes an. 0,480 Grm. desselben verloren beim Trocknen bis + 110° C. 0,094 Grm. oder 19,58 p. C. Krystallwasser; ferner gaben 0,650 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,122 Grm. geglühten Gyps, welcher 0,03602 Grm. oder 5,54 p. C. Calcium entsprechen, und demzufolge enthält das Salz 8 Aequivalente Wasser.

			In 100 Theilen.		
			Berechnet.		Gefunden.
2 Aeq.	Isonitrophensäure—H =	3462,62	75,042		80,42
1 „	Calcium	251,65	5,454	5,54	
8 „	Wasser	900,00	19,504		19,58
		4614,27	100,000		100,00

Magnesiumsalz. Das neutrale Salz kann man sowohl durch Zusammenmischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und schwefelsaurer Magnesia, als auch durch Kochen von *Isonitrophensäure* mit einem Ueberschuss von *Magnesia alba* darstellen. Nach der ersten Methode erhielt ich das Salz beim Erkalten der Lösung in flachen, mehrere Linien langen und bis eine Linie breiten Prismen, und in eben solchen Krystallen schoss es auch beim Erkalten der nach der zweiten Methode erhaltenen, durch Eindampfen concentrirten Lösung an; beim freiwilligen Verdampfen der letzteren Lösung aber in hochwandigen Gefässen erhielt ich es in tafelförmigen Krystallen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Salz hat eine gleiche Zusammensetzung, und enthält, wie die Analyse ergeben hat, 8 Aequivalente Krystallwasser. 0,270 Grm. desselben gaben beim Erhitzen bis zu + 120° C. 0,087 Grm. oder 32,22 p. C. Wasser ab; und ferner gaben 0,200 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,052 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia, welche 0,01064 Grm. oder 5,32 p. C. Magnesium entsprechen. Bei einer zweiten Bestimmung des Magnesiums wurden von 0,437 Grm. wasserhaltigen Salzes 0,119 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia erhalten, welche 0,02434 Grm. oder 5,57 p. C. Magnesium entsprechen.

			In 100 Theilen.		
			Berechnet.	Gefunden.	
1 Aeq.	Isonitrophensäure —H =	1725,06	62,06		
1 „	Magnesium	154,50	5,56	5,32	5,57
8 „	Wasser	900,00	32,38	32,22	
		2779,56	100,00		

Ein saures Salz darzustellen hat mir nicht gelingen wollen; beim Verdampfen einer aus gleichen Aequivalenten neutralen Salzes und freier Säure angefertigten Lösung erhielt ich jederzeit nur neutrales Salz und freie Säure nebeneinander krystallisirt.

Zinksalz. Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Zinksalzen einen hellgelben Niederschlag, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen *Isonitrophensäure.* Der Niederschlag, welcher also ein basisches Salz ist, löst sich in Aetzammoniak mit gelber Farbe, allein ich konnte aus dieser Lösung kein zur Analyse geeignetes Product erhalten.

Kupfersalz. Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Kupfersalzen Niederschläge von basischen Salzen, und die Flüssigkeit enthält freie *Isonitrophensäure.* Bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer erhielt ich durch Kochen einen blauen Niederschlag, in welchem durch Auflösen in Salzsäure die Gegenwart von *Isonitrophensäure* nachgewiesen werden konnte. Durch Vermischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und essigsauren Kupfers aber entstand ein grüngelber flockiger Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Verdampfen unter dem Mikroskope die Bildung gelber Krystalle eines Kupfersalzes erkennen liess.

Bleisalze. Ein neutrales Bleisalz darzustellen ist mir nicht gelungen, dagegen aber habe ich die Existenz eines basischen und eines sauren Salzes ausser Zweifel gesetzt.

Das basische Salz erhält man, wenn man in eine kochende Lösung von neutralem essigsauren Blei tropfenweise eine Lösung des isonitrophensauren Natriumsalzes einträgt; dabei bildet sich ein im ersten Augenblicke flockiger, orangefarbener Niederschlag, dieser wird aber sehr bald körnig-krystallinisch und durch das Mikroskop erkennt man, dass er gänzlich aus sechsseitigen Tafeln besteht. Wenn man die Lösungen kalt zusammenmischt, aber unmittelbar nachher das Gemisch zum Kochen erhitzt, so geht der anfangs flockige orangefarbene Niederschlag ebenfalls in tafelförmige Krystalle über; überlässt man aber die kalt zusammengemischten Flüssigkeiten der Ruhe, so nimmt der Niederschlag zwar nach einiger Zeit ebenfalls eine krystallinische Structur an, allein ich fand dann die Form der Krystalle nicht so charakteristisch verschieden von dem unten zu beschreibenden sauren Salze, und habe

sie daher auch nicht der Analyse unterworfen. 0,534 Grm. bei +120° C. getrockneter, gut ausgebildeter tafelförmiger Krystalle, durch Eintragen der Lösung des Natriumsalzes in eine kochende Bleizuckerlösung erhalten, wurden mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das Gemenge nach vollständiger Zersetzung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Aus dem trocknen Rückstande wurde durch Aether die *Isonitrophensäure* ausgezogen, und auf diese Weise als Rückstand 0,405 Grm. Chlorblei erhalten, welche 0,3017 Grm. oder 56,50 p. C. Blei entsprechen; durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden 0,222 Grm. *Isonitrophensäure* erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Blei ersetzten Wasserstoffs 0,2204 oder 41,27 p. C. entsprechen. Diese Zahlen stimmen nun hinreichend mit der Berechnung eines Salzes, welches auf 3 Aequivalente neutralen Bleisalzes 2 Aequivalente Bleioxyd enthält.

			In 100 Theilen.	
			Berechnet.	Gefunden.
3 Aeq.	Isonitrophensäure —3H =	5175,18	41,91	41,27
5 „	Blei	6973,20	56,47	56,50
2 „	Sauerstoff	200,00	1,62	
		12348,38	100,00	

Das saure Salz, welches aber keineswegs ein zweifachsaures ist, sondern auf 4 Aequivalente Blei 5 Aequivalente *Isonitrophensäure* enthält, bildet sich, wenn man in einer heissen Lösung von neutralem essigsauren Blei freie *Isonitrophensäure* auflöst und die Flüssigkeit erkalten lässt, wobei es sich in hellgelben, nadelförmigen Prismen ausscheidet. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man freie *Isonitrophensäure* in Krystallen in eine kalte Lösung von neutralem essigsauren Blei legt; unter dem Mikroskope sieht man dann sehr bald die Krystalle der Säure sich mit gelben Nadeln besetzen, und allmählich löst sich die Säure auf, an ihrer Stelle ein unregelmässiges Haufwerk von nadelförmigen Krystallen des Bleisalzes zurücklassend. Setzt man einer kalten Lösung von salpetersaurem Blei tropfenweise eine Lösung eines isonitrophensauren Salzes hinzu, so entsteht im ersten Augenblicke ein gelber flockiger Niederschlag, welcher sich aber sehr

schnell in einen fast farblosen, körnigen, von basisch-salpetersaurem Blei umwandelt; endlich aber erreicht man einen Punkt, wo der Niederschlag gelb bleibt, und wenn man nun die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und ihr von neuem isonitrophensaures Salz zusetzt, so entsteht ein bleibend gelber Niederschlag, welcher anfangs flockig ist, sehr bald aber in höchst feine Krystallnadeln des sauren Salzes sich umwandelt. Setzt man umgekehrt der Lösung des isonitrophensauren Salzes tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Blei hinzu, so entsteht gleich anfangs ein flockiger, gelber, seine Farbe nicht verändernder Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in ein krystallinisches Gemenge von basisch-salpetersaurem und nadelförmigem isonitrophensauren Blei zerfällt. Heisse Lösungen bleiben beim Zusammenmischen klar, und setzen erst beim Erkalten die beiden Salze krystallinisch ab. Dieses saure Salz kann umkrystallisirt werden, und ein solches umkrystallisirtes, aus neutralem essigsauren Blei und freier Säure dargestelltes Präparat habe ich zur Analyse angewendet, welche ich auf die beim basischen Salze angegebene Weise ausgeführt habe. Von 0,283 Grm. erhielt ich 0,149 Grm. Chlorbei, welche 0,111 Grm. oder 39,22 p. C. Blei entsprechen; und ferner wurden 0,173 Grm. Isonitrophensäure erhalten, welche nach Abzug des Wasserstoffs 0,172 Grm. oder 60,77 p. C. entsprechen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
5 Aeq. Isonitrophensäure —4H	= 8637,80	60,76	60,77
4 „ Blei	5578,56	39,24	39,22
	14216,36	100,00	

Silbersalze. Die Niederschläge, welche Lösungen isonitrophensaurer Salze mit Silberlösungen hervorbringen, sind verschieden je nach der Constitution der Salze, der Concentration der Lösungen, nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen der beiden Lösungen, nach ihrer Temperatur und nach der Art ihres Zusammenbringens.

Setzt man zu einer kalten Lösung des neutralen oder auch einen kleinen Ueberschuss von Basis enthaltenden Ammoniumsalzes unter fortwährendem Umrühren tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so

18*

entsteht zwar im ersten Augenblicke eine milchige Trübung und ein rother Niederschlag, allein die Flüssigkeit wird augenblicklich wieder klar, und erst nach längerem Zusetzen scheidet sich als bleibender Niederschlag ein hellgelbes krystallinisches Pulver aus, welches ein isonitrophensaures Doppelsalz von Silber und Ammonium ist. Setzt man umgekehrt die Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise zur Silberlösung hinzu, so entsteht augenblicklich ein bleibender, voluminöser, scharlachrother Niederschlag von isonitrophensaurem Silber, welchen man unter dem Mikroskope als aus sehr feinen, verworren zusammengruppirten Nadeln bestehend erkennt. Filtrirt man diesen Niederschlag augenblicklich von der Flüssigkeit ab, und presst ihn zwischen Fliesspapier, so erhält sich seine scharlachrothe Farbe; lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, so verändert er sich sehr bald unter sehr bedeutender Verminderung seines Volumens, und unter dem Mikroskope sieht man, dass er sich allmählich in viel grössere, tief orangegelbe Prismen umwandelt, welche sich nun nicht weiter verändern und das neutrale Salz sind. Ob der scharlachrothe Niederschlag eine von diesem verschiedene Zusammensetzung hat, habe ich nicht ausmitteln können, weil es mir nicht gelang, ihn in hinreichend reinem Zustande zu erhalten.

Bringt man heisse Lösungen zusammen, so scheidet sich bei einem Ueberschusse des Silbersalzes ein prachtvoll purpurfarbenes, in Nadeln krystallisirtes Product beim Erkalten aus, und dieses ist ein saures Salz, aber nicht das zweifach saure, sondern eine Verbindung von 5 Aequivalenten Silber mit 6 Aequivalenten Isonitrophensäure. Dieses Salz bildet sich gleichfalls vorzugsweise, wenn man Lösungen neutraler isonitrophensaurer Salze mit alkalischer Basis kochend in eine kochende Silberlösung einträgt, wobei eine starke Trübung durch Ausscheidung von Silber stattfindet, und nun nach dem Filtriren beim Abkühlen das purpurrothe Salz anschiesst; man darf aber, um diese Verbindung rein zu erhalten, sie nur so kurze Zeit als möglich mit der Flüssigkeit in Berührung lassen, weil sie sonst leicht, wenigstens theilweise, in das neutrale

Salz übergeht. Dieses letztere erhält man jederzeit, wenn man eine kalte oder nur wenig erwärmte Lösung des neutralen Natriumsalzes in eine Silberlösung einträgt, wobei immer zuerst der obenerwähnte scharlachrothe Niederschlag, und erst später die orangefarbenen Prismen entstehen, von welchen man etwa noch nicht umgewandelte scharlachrothe Nadeln gewöhnlich leicht abschlämmen kann.

Das purpurfarbene Salz erhielt ich ferner, als ich eine concentrirte, ungefähr bis $+50^0$ C. erwärmte Lösung des zweifach isonitrophensauren Natriumsalzes mit einem Ueberschusse einer concentrirten Silberlösung versetzte, wobei es sich in fächerförmig gruppirten Nadeln ausschied. Die unmittelbar von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim theilweisen Erkalten noch mehr von derselben Verbindung in feurig-purpurfarbenen Nadeln ab (*violet-rouge* 2 bis 3 des ersten Chevreul'schen Kreises), welche ich zur Analyse benutzte; bei noch weiterem Erkalten der Mutterlauge schieden sich zwar nochmals purpurfarbene Nadeln aus, allein als diese bis zum völligen Erkalten in der Flüssigkeit blieben, verschwanden sie allmählich und es bildeten sich gelbgrüne, parallelepipedische Blätter, welche sich bei der Analyse als das zweifach saure Salz auswiesen. Dieses nun ist in seiner gelbgrünen, wasserhaltigen, Form sehr wenig beständig, denn es nimmt beim Liegen an der Luft, selbst wenn es zwischen Papier mit einer Last beschwert aufbewahrt wird, sehr bald eine scharlachrothe Farbe an, wobei ich gewöhnlich die Krystalle aneinandergebacken fand. Die Menge des bei dieser Umwandlung weggehenden Wassers habe ich mit Sicherheit nicht bestimmen können und muss die Ausmittelung dieses so wie noch mancher anderer, die Silbersalze betreffender Puncte auf eine spätere Wiederaufnahme dieser Untersuchungen verschieben. Jetzt will ich nur noch anführen, dass man durch Auflösen der Silbersalze in Ammoniak ein Argentammoniumsalz in ziemlich grossen Krystallen erhalten kann; da ich dieses Salz aber bisher nur zufällig erhielt, so kann ich keine genauere Angabe über seine Bereitung machen. Bei der Analyse hat sich das-

selbe als ein Doppelsalz von isonitrophensaurem Ammoniak und isonitrophensaurem Argentammonium ergeben, denn ich fand darin 25,42 p. C. Silber und 8,80 p. C. Ammonium, während die Berechnung 25,77 p. C. Silber und 8,59 p. C. Ammonium verlangt.

Bei der Analyse haben mir die drei obenbeschriebenen Silbersalze folgende Resultate gegeben:

1) Neutrales Salz. 1,086 Grm. lufttrocknen Salzes in orangefarbenen, ungefähr 1 Linie langen Prismen verloren beim Trocknen bei + 110° C. 0,074 Grm. oder 6,81 p. C. Krystallwasser, wobei seine Farbe dunkler wurde. 1,010 dieses getrockneten Salzes wurden der Elementaranalyse unterworfen und gaben dabei: Kohlensäure 1,081 Grm. im Kaliapparate und 0,005 Grm. im Kalirohre, also zusammen 1,086 Grm., welche 0,29618 Grm. oder 29,32 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und ferner Wasser 0,150 Grm., welche 0,016666 Grm. oder 1,65 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei einer zweiten Analyse verloren 0,912 Grm. bei + 110° C. 0,064 Grm. oder 7,01 p. C. Krystallwasser und 0,840 des getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen im Platinnachen 0,371 Grm. oder 44,16 p. C. Silber; die Kohlensäure verunglückte, das gebildete Wasser betrug aber 0,126 Grm., welche 0,013999 Grm. oder 1,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,284 Grm. des bei + 110° C. getrockneten Salzes 0,107 Grm. Platina, was 0,0152 Grm. oder 5,35 p. C. Stickstoff entspricht.

		In 100 Theilen.			
		Berechnet.	Gefunden.		
C_{12}	900,00	29,27	29,32		
H_4	50,00	1,63	1,65	1,66	
N	175,06	5,69			5,53
O_6	600,00	19,51			
Ag	1349,66	43,90		44,16	
	3074,72	100,00			
1 Aeq. neutr. isonitrophens. Silber	3074,72	93,18	93,19	92,99	
2 Aeq. Wasser	225,00	6,82	6,81	7,01	
	3299,72	100,00	100,00	100,00	

2) Purpurfarbenes saures Salz. Die Analyse dieses Salzes habe ich auf die beim Bleisalze beschriebene Weise ausgeführt; es enthält kein Krystallwasser und verändert

seine Farbe beim Erhitzen nur höchst unbedeutend, indem sie etwas weniger dunkler und weniger lebhaft wird. 0,323 Grm. gaben 0,170 Grm. Chlorsilber, welches 0,12797 Grm. oder 39,62 p. C. Silber entspricht; und 0,196 Grm. Isonitrophensäure, was nach Abzug des durch Silber ersetzten Wasserstoffs 0,1948 Grm. oder 60,31 p. C. entspricht.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
6 Aeq. Isonitrophensäure — 5H =	10362,86	60,56	60,31
5 „ Silber	6748,30	39,44	39,62
	17111,16	1000,00	

3) Zweifach saures Salz. Dieses Salz habe ich nur auf seinen Silbergehalt untersucht, und dabei von 0,179 Grm. bei + 120° C. getrockneten Salzes 0,066 Grm. Chlorsilber erhalten, welches 0,049682 Grm. oder 27,75 p. C. Silber entspricht. Wahrscheinlich enthält das grüngelbe Salz zwei Aequivalent Wasser, denn 0,614 Grm. desselben erlitten beim Erhitzen bis + 120° C. unter Annahme einer scharlachrothen Farbe einen Gewichtsverlust von 0,024 Grm. oder 3,91 p. C., während die Berechnung 4,47 p. C. verlangt.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet	Gefunden.
2 Aeq. Isonitrophensäure — H =	3462,62	71,954	
1 „ Silber	1349,66	28,046	27,75
1 „ zweifachsaures Salz	4812,28	95,53	
2 „ Wasser	225,00	4,47	3,91
	5037,28		

Aethylsalz. Den Aether der *Isonitrophensäure* habe ich dargestellt, indem ich das neutrale Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte; die Einwirkung findet beim Eintragen des Silbersalzes in das Jodäthyl gewöhnlich augenblicklich unter Erhitzung statt, zuweilen aber bedarf das Gemenge einiger Erwärmung, namentlich wenn das überschüssige Jodäthyl schon ziemlich viel des neugebildeten Aethers aufgelöst enthält. Man destillirt nun im Wasserbade das überschüssige Jodäthyl ab, und zieht den Rückstand mit Aether aus, welcher das neue Aethylsalz auflöst, während Jodsilber ungelöst zurückbleibt, durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man das isonitrophensaure Aethyl als krystallinische Masse, welche man durch Ab-

spühlen mit etwas schwachem Alkohol von einer kleinen, sie oft begleitenden Menge einer gefärbten, ölartigen Substanz trennt, und dann durch Wiederauflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung in einem hochwandigen, schmalen Cylinder in farblosen gutausgebildeten Krystallen erhält. Wendet man zu dieser Zersetzung statt des neutralen Salzes das saure purpurfarbene oder das zweifachsaure Silbersalz an, so erhält man dieselbe krystallinische Substanz, allein sie ist mit mehr oder weniger freier Säure gemengt, und in Folge dessen bleibt der Rückstand vom raschen Verdampfen der ätherischen Lösung gewöhnlich längere oder kürzere Zeit flüssig; einige Tropfen verdünntes Aetzammoniak bewirken aber sehr schnell das Festwerden des Aethers, indem sie die freie Säure auflösen, und der so erhaltene krystallinische Körper ist identisch mit dem aus dem neutralen Salze erhaltenen. Die sauren Silbersalze zersetzen sich noch leichter durch Jodäthyl, als das neutrale.

Der Aether der *Isonitrophensäure* ist eine feste, farblose Substanz, welche einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt; in Aether ist er sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, in diesem aber namentlich ist er in erhöhter Temperatur sehr viel löslicher als bei der gewöhnlichen, und kann desshalb aus ihm sehr leicht umkrystallisirt werden. Aus Aether habe ich ihn in mehreren Linien langen und über eine Linie dicken Prismen erhalten, deren Krystallform Hr. v. Kokscharow bestimmt hat. In Wasser ist er fast unlöslich. Bei + 57 bis 58° C. schmilzt er zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; in höherer Temperatur kocht er und kann grösstentheils unzersetzt überdestillirt werden, so dass man sich dieser Eigenschaft auch als Reinigungsmittel bedienen kann, wenn man z. B. in Folge der Anwendung eines nicht hinreichend von färbenden Verunreinigungen befreiten Silbersalzes ein gefärbtes Präparat erhalten hat.

Bei der Analyse hat mir dieses Aethylsalz folgende Resultate gegeben. 0,515 Grm. gaben bei der Verbrennung im Platinnachen 0,261 Grm. Wasser, welche 0,0289998 Grm.

oder 5,26 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner Kohlensäure: im Kaliapparate 1,147 Grm. und im Kalirohre 0,014 Grm., im Ganzen also 1,161 Grm., welche 0,31664 Grm. oder 57,47 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
C_{12+4}	1200,00	57,48	57,47
H_{4+5}	112,50	5,39	5,26
N	175,06	8,39	
O_6	600,00	28,74	
	2087,56	100,00	

Die *Isonitrophensäure* widersteht dem Einflusse reducirender Körper bei weitem stärker, als die Nitrophensäure; während aus dieser beim Behandeln mit Schwefelammonium zwar langsam, mit Einfach-Schwefelnatrium aber sehr schnell das Salz der Phenaminsäure entsteht, ist auch ein anhaltendes Kochen mit Schwefelnatrium fast ohne Einfluss auf die *Isonitrophensäure*. Dagegen findet eine sehr heftige Einwirkung statt, wenn man *Isonitrophensäure* mit Eisenfeilspähnen mengt und mit verdünnter Essigsäure übergiesst; als Resultat dieser Einwirkung erhielt ich ein in Wasser sehr schwer lösliches, beim Erkalten der kochendgesättigten Lösung in körnigen Krystallen sich ausscheidendes Eisensalz von dunkelbraunschwarzer Farbe, welches eine eigenthümliche Säure enthält, deren genauere Beschreibung in einem späteren Capitel ich mir vorbehalte.

(Fortsetzung folgt.)

XXIX.

Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und seine Verbindung mit Pikrinsäure.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Aus einer dem Handlungshause W. Brandt und Söhne in Archangel gehörigen, in der Nähe jener Stadt

gelegenen Fabrik zur Gewinnung verschiedener Producte aus Holztheer erhielt ich durch die Güte des Mitbesitzers Hrn. C. Brandt allhier eine Probe einer bei der Destillation des Theers auftretenden festen Substanz, welche man anfangs, da sie sich unter denselben Bedingungen und in derselben Gestalt ausschied, wie das Paraffin bei der Buchenholzdestillation, für Paraffin gehalten hatte, welche aber von dem Chemiker der Fabrik, Hrn. Carl Knauss, bald als ein von diesem wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff erkannt worden war. Da ich sogleich fand, dass dieser Körper die Eigenschaft besitzt mit Pikrinsäure eine Verbindung einzugehen, so habe ich, als Entdecker der interessanten Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure, das Verdienst des Hrn. Knauss, als Entdecker des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs, in keiner Weise zu schmälern geglaubt, indem ich die mir zu Gebote stehende Menge der Substanz zur Ausmittelung seiner Zusammensetzung und zur Festsetzung seiner Formel benutzte, um so mehr, da mir mitgetheilt wurde, dass Hr. Knauss nicht mit den gehörigen Apparaten versehen sei, um diese Untersuchung selbst auszuführen. Indem ich nun in Folgendem die Resultate meiner Untersuchung mittheile, hege ich die Hoffnung, dass Hr. Knauss bald Ausführliches sowohl über die Gewinnung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mittheilen wird, als auch über die Theergewinnung im nördlichen Russland, welche eine nähere Beschreibung zu verdienen scheint.

Hrn. C. Brandt's mündlichen Mittheilungen zufolge wird der Kohlenwasserstoff vorzugsweise aus einem Theere gewonnen, welchen man mit dem Namen 3crapp-Theer bezeichnet. Es kommen nämlich dort im Handel 5 verschiedene Sorten Theer vor, welche man durch die Bezeichnungen 1crapp, 2crapp u. s. w. unterscheidet, und von denen 1crapp sehr flüssig, 5crapp aber pechartig und kaum noch flüssig ist. Der 3capp-Theer ist dickflüssig von körniger Beschaffenheit, und liefert 8 bis 10 p. C. des festen Kohlenwasserstoffs. Das Wort crapp ist holländischen Ursprungs, indem crapp im Holländischen einen Strich oder eine Schramme bedeutet, mit welchen letzteren

die Theerfässer zur Unterscheidung der Sorten gezeichnet werden.

Ob der hier zu beschreibende Kohlenwasserstoff in der That ein ganz neuer Körper ist, wie es wohl den Anschein hat, darüber werde ich mich erst dann mit Gewissheit aussprechen können, wenn meine Arbeit über die noch ein sorgfältiges Studium erfordernden festen Producte der trocknen Destillation beendet sein wird; bis dahin kann er immerhin, denke ich, eben so ohne besonderen Namen bleiben, wie der bereits von mir in seiner Verbindung mit Pikrinsäure beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{10}$.

Der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist in reinem Zustande eine vollkommen farblose Substanz, welche aus verschiedenen Lösungsmitteln in dünnen Blättern bis zu einigen Linien Breite und Länge krystallisirt erhalten werden kann. Er ist unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in kaltem Alkohol; in heissem Alkohol aber ist er viel leichter löslich, und kann durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht gereinigt werden. Obgleich aber die kochend gesättigte alkoholische Lösung beim Erkalten sehr bald durch Ausscheidung von Blättern fast vollständig erstarrt, so ist doch die Menge des Aufgelösten nicht sehr beträchtlich, denn zum Auflösen von 1 Th. Kohlenwasserstoff wurde ein anhaltendes Kochen mit 40 Thln. 75 procentigen Alkohols unter Zurückgiessung des Ueberdestillirten zur vollkommenen Auflösung erfordert; diese in einem damit angefüllten Kolben befindliche Lösung fing nach dem Entfernen vom Feuer sehr bald an Krystalle abzusetzen, und bot durch das plötzliche Erscheinen einzelner kleiner, mit den herrlichsten Regenbogenfarben schillernder, 4 seitiger rhombischer Tafeln auf ihrer Oberfläche ein sehr schönes Schauspiel dar. Schon bei $+ 65°$ C. war die ganze Flüssigkeit mit blättrigen, ein zusammenhängendes Ganze bildenden Krystallen erfüllt, und der grösste Theil des gelöst gewesenen bereits ausgeschieden; als nach dem Erkalten bis $+ 10°$ filtrirt wurde, betrug das wiedererhaltene krystallinische Product 95 p. C. der angewendeten Menge und es waren also nur 5 p. C.

in Auflösung geblieben, wonach 1 Th. Kohlenwasserstoff 800 Th. kalten 75procentigen Alkohol zur Auflösung erfordert.

Die sehr glänzenden, aus concentrirter alkoholischer Lösung erhaltenen Blätter sind ungemein dünn, und legen sich beim Abfiltriren der Mutterlauge vielfach übereinander, wodurch sich zusammenhängende flache, blattartige Massen bilden. Auch die dem unbewaffneten Auge als einzelne Individuen erscheinenden Blätter aber sind, wie man durch das Mikroskop erkennt, noch aus einer Menge unregelmässig übereinander gelagerter kleinerer Individuen zusammengesetzt und zeigen eine Menge von schwarzen Linien, welche wahrscheinlich den Spaltungsrichtungen entsprechende Sprünge sind; dadurch nun erscheinen die Krystalle, in Masse betrachtet, etwas milchweiss, dünne Blättchen aber haben auf weissem Papier liegend in reflectirtem Lichte betrachtet eine mehr oder weniger dunkle graue Farbe und sind auch nur unvollkommen durchsichtig: eine Erscheinung, welche übrigens nicht diesem Kohlenwasserstoffe allein angehört, und welche ich schon bei einem anderen derartigen Körper beobachtet hatte. Bei Krystallen, welche aus langsam freiwillig verdunsteter ätherischer Lösung ebenfalls in Blattform angeschossen, aber vollkommen durchsichtig waren, und auch unter dem Mikroskope als einzelne Individuen erschienen, zeigte sich diese graue Färbung nicht.

In Aether löst sich der Kohlenwasserstoff viel leichter als in Alkohol, und zwar ebenfalls in der Wärme noch leichter als in der Kälte; ebenso verhält sich Benzin, und aus beiden Lösungsmitteln kann man die Substanz in durchsichtigen einzelnen Blättern krystallisirt erhalten.

Den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs habe ich durch Einsenken des Thermometers in die geschmolzene Substanz bestimmt; als die Temperatur derselben bis $+90^{\circ}$ C. gesunken war, begann die Erstarrung, während derselben aber stieg das Thermometer wieder bis $+95^{\circ}$ C. und blieb dort unverändert bis alles fest geworden war, wesshalb ich für den Schmelzpunkt $+95^{\circ}$ C. annehmen zu müssen glaube. Der Kochpunkt liegt oberhalb des Koch-

punktes des Quecksilbers und desshalb habe ich keine genaue Bestimmung desselben vornehmen können; dieses hohen Kochpunktes ungeachtet geht aber beim Kochen mit Wasser eine kleine Menge mit den Wasserdämpfen über. Bei der Destillation in einer Retorte über freiem Feuer ging fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs unverändert über, nur gegen das Ende bräunte sich das Destillat und es blieb endlich ein geringer kohliger Rückstand.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Körper mit Hülfe von Wärme gemeinschaftlich in starkem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei sich die Verbindung in orangegelben Nadeln ausscheidet. Obgleich aber die beiden Substanzen ungefähr in gleichen Gewichtsverhältnissen sich verbinden, muss man dennoch mehr Pikrinsäure als Kohlenwasserstoff anwenden, und zwar musste ich bei 75 procentigem Alkohol die dreifache Menge Pikrinsäure anwenden, um eine von Kohlenwasserstoffkrystallen freie Krystallisation zu erhalten: ein Umstand, dessen Grund in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Krystalltheile, in ihrer geringen Verwandtschaft und in der Zersetzbarkeit der Verbindung durch Alkohol liegt. Die so erhaltenen Nadeln bringt man auf ein Filter, welches man nach dem Ablaufen der Mutterlauge sogleich zwischen Fliesspapier legt, mit einer Platte bedeckt und diese mit Gewichten beschwert, um die Mutterlauge so vollständig als möglich einziehen zu lassen und zugleich ein Verdunsten derselben möglichst zu verhüten. Dieses Verfahren ist desshalb nöthig, weil, wie man sich durch das Mikroskop leicht überzeugen kann, die Verbindung nicht durch Abwaschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreit werden kann. Beim Zusammenbringen mit Alkohol nämlich sieht man die Nadeln sehr schnell sich verändern, und zwar auf verschiedene Weise, je nachdem man stärkeren oder schwächeren Alkohol anwendet. Alkohol von 75 p. C. zersetzt die Verbindung sehr schnell, indem er vorzugsweise Pikrinsäure auflöst und ein lose zusammenhängendes Skelett von Kohlenwasserstoff zurücklässt, dessen

sehr kleine Theilchen selbst bei einer 300maligen Linearvergrösserung nicht als Krystalle zu erkennen sind. Alkohol von 95 p. C. dagegen löst von der Oberfläche der Nadeln zuerst einen Theil der Verbindung vollständig auf, der Rest der Nadeln aber bekleidet sich sehr bald mit einzelnen mikroskopischen Krystallen des Kohlenwasserstoffs, welche deutlich als rhombische Tafeln zu erkennen sind.

So dargestellt erhielt ich die Verbindung in feinen, wolligen Nadeln von einer Farbe, welche dem *orangé-jaune* 5 des ersten Chevreul'schen chromatischen Kreises*) entspricht. (Die Verbindung des Naphtalins mit Pikrinsäure entspricht dem *jaune* 1 desselben Kreises und ist also um 2 Töne heller.) Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Aethers oder des Benzins bedienen, in welchen sie viel löslicher ist, als in Alkohol; aus Aether erhält man sie mit gleichen Eigenschaften wie aus Alkohol, aus Benzin aber schiesst sie in Verbindung mit einem Aequivalente Benzin an. Diese Doppelverbindung, in welcher das Benzin die Rolle des Krystallwassers spielt, bildet eben solche Nadeln wie die kein Benzin haltende Verbindung, allein während diese beim Liegen an von Ammoniakdämpfen freier Luft unverändert ihre Durchsichtigkeit behält, wird die aus Benzin erhaltene sehr bald undurchsichtig und verliert in kurzer Zeit ihren ganzen Benzingehalt ebenso, wie das Krystallwasser aus vielen Salzen entweicht. Diese Doppelverbindung ist daher viel schwerer in reinem Zustande zu erhalten als die kein Benzin haltende Verbindung; sie ist sehr löslich in Benzin und um sie einerseits von aller Mutterlauge befreit, andererseits aber mit dem vollen Benzingehalte zu erhalten, muss man noch viel sorgfältiger beim Trocknen zwischen Papier verfahren als bei jener.

---

*) *Cercles chromatiques de* M. E. Chevreul, *reproduits au moyen de la chromocalcographie etc. par* R. H. Digeon. *Paris, chez* Digeon, *rue Galande No.* 65. 1855. Die Farbe der geschmolzen gewesenen und wieder erstarrten Verbindung fand ich dem *orangé-jaune* 2 entsprechend, also um 3 Töne dunkler als die der krystallisirten.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer orangerothen Flüssigkeit und zwar fand ich den Erstarrungspunkt bei + 125° C.

Die Analyse sowohl der beschriebenen Verbindungen als auch des Kohlenwasserstoffs hat mir folgende Resultate gegeben.

I. 0,327 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung mit Pikrinsäure gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,168 Grm. oder 51,38 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,171 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,159 Grm. oder 48,62 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

II. 0,400 Grm. der mit aller Sorgfalt dargestellten benzinhaltigen Doppelverbindung gaben auf dieselbe Weise behandelt, 0,175 Grm. oder 43,75 p. C. Kohlenwasserstoff, und 0,182 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,1694 Grm. oder 42,35 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Es waren also 13,90 p. C. Benzin als Verlust erhalten worden.

III. 0,304 Grm. derselben Verbindung von einer andern Darstellung verloren beim Trocknen bei + 80° C. 0,044 Grm. oder 14,47 p. C. Benzin. Die rückständigen 0,260 Grm. wurden zur Elementaranalyse angewendet und gaben: Kohlensäure 0,596 Grm. im Kaliapparate und 0,007 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 0,603 Grm., welche 0,16445 Grm. oder 63,25 p. C Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,107 Grm., welche 0,011887 Grm. oder 4,57 p. C. Wasserstoff entsprechen.

IV. 0,699 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung gaben bei der Elementaranalyse: Kohlensäure 1,596 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 1,601 Grm., welche 0,43663 Grm. oder 62,46 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,286 Grm., welche 0,0317776 Grm. oder 4,54 p. C. Wasserstoff entsprechen.

V. 0,218 des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 0,736 Grm. im Kaliapparate, und 0,004 Grm. im Kalirohr, im Ganzen also 0,740 Grm.,

welche 0,20182 Grm. oder 92,58 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,151 Grm., welche 0,0167777 Grm. oder 7,69 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VI. 0,499 des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,686 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 im Kalirohre, im Ganzen also 1,691 Grm., welche 0,461186 Grm. oder 92,42 Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,344 Grm., welche 0,0382218 Grm. oder 7,66 p. C. entsprechen.

VII. 0,500 Grm. des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,675 im Kaliapparate und 0,008 im Kalirohre, im Ganzen also 1,683 Grm., welche 0,495 Grm. oder 91,80 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,338 Grm., welche 0,037555 Grm. oder 7,51 p. C. Wasserstoff entsprechen.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für den Kohlenwasserstoff die Formel $C_{28}H_{19}$; da aber die ungerade Zahl der Wasserstoffäquivalente nach den neueren Ansichten der Volumentheorie keine Wahrscheinlichkeit für sich hat, so stehe ich nicht an, die Formel $C_{28}H_{18}$ als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers anzunehmen. Die Differenz, welche die Berechnung nach dieser letzteren Formel mit dem gefundenen Wasserstoffe zeigt, liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und da ich, um jeden Verlust durch Verdampfen zu vermeiden, das zur Analyse bestimmte Gemenge des Körpers mit Kupferoxyd noch unter + 100° C. ausgeführt habe, so kann um so eher ein kleiner Ueberschuss an Wasserstoff erhalten worden sein. Zur Vergleichung führe ich auch die Berechnungen nach der Formel $C_{28}H_{19}$ an.

		In 100 Theilen.		
		Berechnet.	Gefunden im Mittel.	Berechnet nach $C_{28}H_{19}$.
C_{28}	2850,00	92,68	92,19	92,31
H_{18}	225,00	7,32	7,60	7,69
	3075,00	100,00		100,00

		Berechnet.	Gefunden.	
$C_{38}H_{18}$	3075,00	51,79	51,38	51,89
Pikrinsäure	2862,68	48,21	48,62	48,11
	5937,68	100,00		100,00

		Berechnet.	Gefunden. Im Mittel.	
C_{12+28}	3750,00	63,16	62,67	63,02
H_{3+18}	262,50	4,42	4,55	4,62
N_3	525,18	8,84		8,83
O_{14}	1400,00	23,58		23,53
	5937,68	100,00		100,00

		Berechnet.	Gefunden.	
$C_{28}H_{18}$	3075,00	44,484	43,75	44,58
Pikrinsäure	2862,68	41,412	42,35	41,34
Benzin	975,00	14,104	13,90 14,47	14,08
	6912,58	100,000		100,00

Die Zersetzungsproducte des Kohlenwasserstoffs habe ich für jetzt nicht studiren wollen, zu seiner Charakteristik aber will ich noch folgende anführen. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Körper beim Kochen stark angegriffen und in eine braungelbe harzartige Masse verwandelt; Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wandelt ihn in eine gelbe, harzartige Masse von zäher Beschaffenheit um. Concentrirte Schwefelsäure endlich färbt sich beim Erwärmen damit ein wenig, bis zum Schmelzen des Kohlenwasserstoffs damit erhitzt löst sie ihn aber in grosser Menge auf, ohne ihn beim Erkalten wieder abzuscheiden, und diese Lösung wird durch eine geringe Menge Wasser unter Ausscheidung ölartiger Tropfen milchig, klärt sich aber durch Zusatz von mehr Wasser wieder vollkommen: Erscheinungen, welche jedenfalls die Bildung einer der Naphtalinschwefelsäure analogen Verbindung constatiren.

XXX.

Ueber die Destillationsproducte der Braunkohle und des Torfs.

(Fortsetzung von Bd. LXVIII, p. 504.)

Die Resultate seiner Beobachtungen über diesen Gegenstand (s. dies Journ. LXVIII, 504), welche Dr. H. Vohl

mittheilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 283 und CVII, 45), sind folgende.

Die neuerdings auf ihren Gehalt an Bitumen, Asche u. s. w. untersuchten Fossilien haben nachstehendes Ergebniss geliefert. Es gaben 100 Th.:

	Asche.	Theer.	Ammoniak-Wasser.	Kohlenrückstand.	Gas u. Verlust.	Der Destillationsrückstand enthielt in 100 Th.	
						Asche.	Kohlenstoff.
Blätterschiefer aus Westphalen	63,95	5,00	13,75	72,50	8,75	88,21	11,79
Blätterschiefer aus Oedingen am Rhein	44,01	5,00	44,00	48,00	3,00	91,69	8,31
Braunkohle v. Harbke No. I.	8,92	3,49	50,00	26,99	19,51	19,71	80,29
Braunkohle v. Harbke No. II.	9,84	4,22	50,00	30,10	15,68	32,70	67,30
Braunkohle v. Tilleda	1,52	2,40	70,00	20,00	7,60	76,03	23,96
Braunkohle v. Bensberg	9,63	3,44	51,25	34,43	12,78	27,90	72,10
Torf aus Canton Zürich	0,92	5,37	52,00	25,00	17,00	3,69	96,31
„ „ Neuwedel (Preuss.)	8,53	3,44	46,80	39,00	10,76	21,88	78,12
„ „ Bottrop (Westph.)	10,43	3,86	53,00	28,50	14,69	36,59	63,41
„ „ Rostokina (Russl.)	2,86	11,34	32,24	35,81	20,60	8,00	92,00

In Bezug auf das Verfahren bei der Destillation dieser Fossilien hat sich herausgestellt, dass nur die Destillation in eisernen niedrigen Gefässen eine reiche Ausbeute an Theer liefert. Die Anwendung der Thonretorten ist für den Zweck der Theergewinnung sehr unvortheilhaft, dagegen zweckmässig, wenn viel Gas gewonnen werden soll. Die specielle Einrichtung eines zweckmässigen Destillationsapparates hat der Verf. durch Beschreibung und Zeichnung erläutert und wir verweisen in Bezug hierauf auf das Original. Es hängt sehr viel von einer solchen Einrichtung ab, eben so von der richtigen Leitung des Feuers, weil sich darnach das Quantum und die Eigenschaften des Theers richten.

Bei gut geleiteter Destillation ist der Theer hellkaffeebraun, fast stets alkalisch, von penetrantem kreosotähnlichen Geruch und erstarrt beim Erkalten in Folge seines

Paraffingehalts. An der Luft färbt er sich dunkler, zuweilen schwarz. Das spec. Gew. desselben schwankt zwischen **0,880** und **0,975**. Blätterschiefer giebt den leichtesten, erdige Braunkohle den schwersten Theer.

Derselbe enthält ausser Wasser und mechanischen Verunreinungen wesentlich neutrale Kohlenwasserstoffe, flüssige (Phothogen) und feste (Paraffin); an Säuren: Carbolsäure, Buttersäure, Essigsäure, Metacetonsäure; an Basen: Ammoniak, Leukol, Anilin, Picolin, Pyridin, Lutidin, Pyrrhol; endlich Kreosot und harzähnliche Stoffe.

Die technische Verarbeitung des Theers, welche später genauer angeführt wird, gab für einige Sorten folgendes Resultat. Es lieferten **100** Th. Theer

Erhalten aus:	Photogen. Spec. Gew. = 0,820.	Schweres Oel. Spec. Gew. = 0,860.	Paraffin.	Asphalt.	Verlust.
Engl. Blätterschiefer	24,285	40,00	0,120	10,00	25,595
Blätterschiefer v. Romerickeberge	25,688	43,00	0,116	12,03	19,166
Blätterschiefer aus Westphalen	27,500	13,67	1,113	12,50	45,30
Blätterschiefer a. Oedingen	18,333	38,33	5,000	13,333	25,001
Braunkohle v. Aschersleben I.	33,500	40,00	3,330	18,10	5,07
Braunkohle v. Aschersleben II.	20,500	43,60	6,510	19,57	9,823
Braunkohle v. Frankenhausen	33,410	40,06	6,730	17,32	2,476
Braunkohle v. Münden	17,500	26,21	5,063	18,68	32,545
„ v. Oldisleben	17,721	26,60	4,4304	17,53	33,723
„ v. Cassel I.	16,428	27,14	4,2867	14,29	37,853
„ „ II.	16,666	21,05	5,2631	13,16	43,856
„ v. d. Rhön	10,625	19,37	1,250	16,90	51,85
„ v. Tilleda	16,666	18,05	4,444	11,11	49,722
„ v. Harbke I.	15,555	11,11	3,555	22,22	47,556
„ „ II.	16,666	11,76	2,941	20,00	48,627
„ bei Düren	17,500	26,63	3,260	16,90	36,71
„ v. Bensberg	16,368	19,53	3,463	13,17	47,46
Torf aus Celle	34,600	36,00	8,010	11,54	9,85
„ „ Coburg	20,625	26,58	3,125	17,19	32,48
„ „ Damme	19,457	19,55	3,316	17,19	40,49
„ „ Neuenhaus a.	17,983	19,64	5,360	16,07	40,94
„ „ Neuenhaus b.	14,063	18,23	5,209	18,75	43,75
„ „ Zürich	14,400	8,66	0,424	42,42	35,09
„ „ Russland	20,390	20,39	3,367	25,66	30,19
„ „ Bottrop	11,00	19,49	2,256	26,00	41,25
„ „ Neuwedel	14,130	18,27	3,102	28,26	36,24

Verarbeitung des Theers auf Oele.

Um aus dem Destillationsproduct der bituminösen Substanzen den Theer abzuscheiden, wird dasselbe in einem Schwarzblechcylinder (Decantirständer) mit doppeltem Boden, in dessen Zwischenraum Wasserdämpfe gelassen werden, bis 100° C. erwärmt und 6—8 Stunden ruhig stehen gelassen. Es sondert sich der Theer vom ammoniakalischen Wasser und letzteres wird durch einen am Boden befindlichen Hahn abgelassen. Die Trennung beider von einander geschieht schnell und leicht, wenn der Theer ein geringes spec. Gew. hat, ist er schwer, so fügt man Kochsalz oder Glaubersalz zum Wasser, um die Trennung möglichst vollständig zu machen. Denn auf diese kommt bei der nachmaligen Destillation viel an; der zu grosse Wassergehalt des Theeres ist nämlich gewöhnlich die Ursache des Uebersteigens des Theers und des in den Photogenfabriken heimischen Brandunglücks.

Der gut entwässerte Theer wird in gusseissernen Kesseln mit flachen Hüten und weiter Abzugsröhre destillirt und zwar wird der Hut mit einem schlechten Wärmeleiter (Sand, Asche oder dergleichen) bedeckt, damit die leicht verdichtbaren Oele nicht wieder zurückfliessen. Unter 100° entweichen die Pyrrholbasen und Schwefelammonium, und diese Gase müssen entweder in den Schornstein geleitet oder unter dem Rost des Destillirofens verbrannt werden. Zwischen 100 und 200° gehen geringe Mengen Ammoniakwasser und die leichten Oele über, bei 200° erscheint wieder Wasser, welches Kreosot und Carbolsäure chemisch gebunden enthält, und die schweren Oele. Bei verstärktem Feuer gehen nun die paraffinhaltigen beim Erkalten erstarrenden Oele über, und wenn bis zur Trockne abdestillirt wird, so kommt mit dem Kreosot zuletzt wieder Wasser als Zersetzungsproduct des Asphalts. Destillirt man nicht bis zur Trockne, so wird von Zeit zu Zeit eine Probe des Rückstandes gezogen, um den Asphalt auf seine Consistenz zu prüfen und dieser wird schliesslich aus einem am Boden des Kessels befindlichen Hahn abgelassen. Die Kohlenrückstände, die bei der Destillation

zur Trockne bleiben, werden nach 4—5 Operationen mit leichter Mühe aus dem Kessel entfernt. Die Verdichtung der Destillationsproducte geschieht in gewöhnlichen Schlangenröhren von Schwarzblech, die bei dem Uebergehen des paraffinhaltigen Products bis 30° erwärmt werden.

Man hat demnach zweierlei Oelproducte, das eine, welches beim Erkalten flüssig bleibt, das andere, welches dagegen salbenartig erstarrt. Beide werden jedes für sich weiter verarbeitet.

Verarbeitung der flüssigen Oele.

Nachdem diese von dem gleichzeitig mit übergegangenen Ammoniakwasser getrennt sind, werden sie in einem Eisenblechgefäss mit 6—10procentiger Kali- oder Natronlauge gewaschen, durch welche das Kreosot und die Säuren gebunden werden. Dadurch entstehen drei Schichten, von denen die oberste ein dünnflüssiges, wenig gefärbtes ammoniakhaltiges Oel ist, die mittlere dunkelbraune eine Lösung des Kreosots und der Säuren in Alkali und die unterste, die überschüssig zugesetzte Lauge, die bei einer zweiten Operation verwendet wird.

Das von dieser Behandlung resultirende Oel wird in einem Bleigefäss mit 10—12 p. C. concentrirter Schwefelsäure gewaschen, wobei sich viel schweflige Säure entwickelt, und wenn es sich nach einiger Ruhe getrennt hat, abgehoben, mit warmem Wasser gewaschen und mit ½—1 p. C. Lauge vermischt. Dadurch wird es hell weingelb, von nicht unangenehm ätherischem Geruch und kann in solcher Gestalt schon zur Strassenbeleuchtung gebraucht werden. Zur Zimmerbeleuchtung aber wird daraus das sogenannte Photogen durch Destillation abgeschieden.

Dieses geschieht mittelst Wasserdampf von 1 Atmosphäre in einem Eisenblechständer, der unten trichterförmig sich verengt und hier einen Hahn hat. Die Wasserdämpfe werden durch ein ½—1 Fuss über der Oberfläche des Oeles mündendes Rohr im Deckel des Ständers zugeführt und durch ein ebenfalls im Deckel befindliches und mit Sicherheitstrichter versehenes Abzugsrohr in die Kühlschlange

geleitet. Die zuerst ankommenden Wasserdämpfe verdichten sich und das Wasser sinkt in den Trichter hinab, wo es abgelassen werden kann, falls der Stand der Flüssigkeit zu hoch wird.

Die mit den Dämpfen übergehenden Oele (Photogen) haben bis 0,830 spec. Gew., die im Ständer zurückbleibenden = 0,870 und sind fast geruchlos. Der Verf. nennt letztere Gas- oder Schmieröl, da seine Anwendung anfänglich zur Gaserzeugung war und später zur Bereitung einer Schmiere nach Zusatz von Harzölkalkseife.

Das so bereitete *Photogen* ist farblos und klar, von schwach ätherischem Geruch, bräunt sich nicht an der Luft, weil es frei von Kreosot ist, löst Jod mit purpurrother Farbe, auch Fette, Harz, Kautschuck, Schwefel und Phosphor. Es schmeckt scharf gewürzhaft, pfefferartig und dient bei Rheumatismen als Heilmittel. Nach Genuss desselben bekommt der Urin einen benzoëähnlichen Geruch. Das nach bittern Mandeln und Moschus riechende Product von der Einwirkung der Salpetersäure wird zum Parfümiren von Seifen gebraucht. Das Photogen ist ein Gemenge mehrer Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Siedepunkten.

Das *Gas-* oder *Schmieröl* wird ebenfalls durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert und bleibt neutral, es löst dieselben Stoffe wie Photogen und leuchtet stärker als dieses, weil es grösseren Kohlenstoffgehalt besitzt. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure und Lauge in der Kälte wird es nahezu farblos und geruchlos und dient in den Spinnereien als Schmiere der Spindeln; aber die Arbeiter bekommen durch dessen Verdunstung Augenentzündungen. Ist es gut entwässert, so kann es in den Carcel'schen Lampen verbrannt werden, wenn es aber nicht frei von Kreosot ist, — was bei dem unter dem Namen *Solaröl* in dem Handel üblichen Product nicht immer der Fall ist — dann verkohlt der Docht und hat einen penetranten unangenehmen Geruch. Zur Gasbereitung eignet es sich am besten, es liefert 23—26 Cub. Fuss Gas von 0,816 spec. Gew. pro Pfund.

Verarbeitung der salbenartigen Oele.

Um aus diesem Product Kreosot, Carbolsäure und Schwefelwasserstoff zu entfernen, mischt man es bei 100° C. mit 10 p. C. sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge, lässt absitzen, und entfernt die Lauge durch den Hahn am Boden des Gefässes. Frisch verarbeitetes Oel wird durch diese Operation fast entfärbt, lange der Luft ausgesetzt gewesenes bleibt bräunlich. Das mit kochendem Wasser gewaschene Oel wird nun mit 10 p. C. concentrirter Schwefelsäure bei 100° innig gemischt und nach mehrstündiger Digestion zieht man die mit Harz beladene Säure von unten ab. Aus dem hierauf mit heissem Wasser und etwas Lauge gewaschenen Oel scheidet sich beim Erkalten das *Paraffin* fast farblos in grossen Krystallblättern aus. Zur vorläufigen Befreiung von dem Oel wird die Masse auf einen sogenannten Lutschapparat gebracht, wie er bei den Zuckerfabriken üblich ist. Zur völligen Entfernung des beigemengten schweren Oels schmilzt man die Krystalle mit 5—8 p. C. reinem Photogen von 0,800 spec. Gew., lässt erstarren, bringt auf den Lutschapparat und wäscht hier mit wenig Photogen nach. Schliesslich entfernt man aus dem Paraffin das Photogen durch Wasserdampf (wie oben) und erhält dadurch ein blendend weisses Product. Das mit dem schweren Oel gemengte Photogen wird durch Wasserdampf wieder abdestillirt und das zuerst aus der Paraffinmasse abgelutschte Oel liefert auch noch 10 p. C. davon, wenn es mit Dämpfen von 3½ Atmosphärendruck behandelt wird.

Das auf die eben angegebene Weise dargestellte Paraffin ist im Aeussern dem Paraffin Reichenbach's durchaus gleich, aber es ist noch ein Gemenge, denn es wird noch durch Schwefelsäure zersetzt. Es würde aber thöricht sein, die Reinigung dieses Products durch Schwefelsäure noch weiter zu treiben, da die Verluste sehr beträchtlich würden und überdiess die Eigenschaften desselben völlig den Anforderungen entsprechen, welche die Technik Behufs der Kerzenfabrikation stellt. Das Gemenge des Paraffins mit den festen Kohlenwasserstoffen, die dem Paraffin

analog sind, wird durch concentrirte Schwefelsäure über 100° so heftig angegriffen, dass die Schwefelsäure teigartig wird und unter heftiger Entwickelung von schwefliger Säure das oben schwimmende Paraffin sich schwärzt. Dieses Product aber wird fernerhin noch immer von Schwefelsäure angegriffen und der Verlust beträgt an 80 p. C. Daher die sehr geringe Ausbeute nach Reichenbach's Verfahren.

Gewinnung des Kreosots und der Carbolsäure.

Die bei der oben beschriebenen Reinigung der Oele resultirenden Aetzlaugen werden mit den bei der Oel- und Paraffin-Reinigung gebrauchten Säuren bis zur stark sauern Reaction vermischt und ruhig hingestellt. Noch etwas warm lässt man die Lösung der schwefelsauren Alkalien ab und das aufschwimmende Oel, welches das Kreosot und die Carbolsäure enthält, unterwirft man in einem eisernen Kessel mit niedrigem Hut der Destillation. Anfangs geht ein stark riechendes farbloses leichtes Oel über, welches mit zur Photogenbereitung verwendet wird, später erhält man farbloses Kreosot und Carbolsäure.

Das Destillat bräunt sich jedoch schnell an der Luft und wird nur zur Tränkung von Holz, Segel- und Tauwerk und dergleichen gebraucht. Der Verf. empfiehlt dazu folgendes Verfahren: in einem mit Hähnen verschliessbaren Eisengefäss wird der zu imprägnirende Gegenstand zuerst mit Wasserdampf von aller Luft befreit, dann mit der alkalischen Kreosotlösung in Berührung gebracht und schliesslich mit verdünnter Eisenvitriollösung zur Fixirung überstrichen.

Verwendung des Theerwassers.

Wenn das Theerwasser weniger als $\frac{1}{4}$ p. C. Ammoniak enthält, so ist es nicht mehr vortheilhaft, die Base daraus zu gewinnen; man gebraucht es dann nur zur Düngerfabrikation. Eben so wenig lohnt es, auf Essigsäure dasselbe zu verarbeiten, wenn es nicht mehr als $\frac{3}{4}$ p. C. dieser Säure enthält. Durch vorheriges Trocknen des Rohmaterials

kann man dem letztern so viel Wasser entziehen, dass es nur noch 25 p. C. enthält und dann erhält man im Theerwasser von jenen beiden Stoffen eine concentrirtere Lösung.

Will man Essigsäure gewinnen, so versetzt man das Theerwasser mit ¼ seines Volums verwittertem Glaubersalz (als Nebenproduct früher gewonnen) oder gebrannten Gyps und destillirt. Der so gewonnene Holzessig kann weiter nach bekannter Art gereinigt werden. Aus dem Rückstand treibt man durch Kalk das Ammoniak aus. Bei Anwesenheit zu geringer Mengen Essigsäure vermischt man das Theerwasser in hölzernen Bottichen sogleich mit Kalk und leitet Wasserdämpfe zur Abdestillation des Ammoniaks ein.

Das Ammoniak geht als Aetzammoniak in den Handel*) oder es wird von Salzsäure absorbiren gelassen und dann auf Salmiak verarbeitet.

Die Destillationsrückstände

können entweder zu Brennstoffen verbraucht werden, wenn sie Kohle genug enthalten, oder zur Düngerbereitung, oder zur Alaunfabrikation, je nach der Beschaffenheit der Asche.

Brennstoffe liefern die meisten Torfsorten, manche erdigen und die holzigen Braunkohlen, keinen Brennstoff gewisse erdige Braunkohlen, der Blätter- und Posidonienschiefer. Letzterer Rückstände enthalten viel Schwefelkies und meist noch so viel Kohle, dass sie angezündet fortglimmen. Man erhitzt sie in Gewölben von 80—120 Fuss Länge, 12 Fuss Breite und 3 Fuss Höhe, mit deren einem Ende ein sehr hoher Schornstein in Verbindung steht. Am andern Ende wird die Masse eingetragen und entzündet. Die gebildete schweflige Säure streicht über die ganze Ladung des Ofens und bindet sich an die Basen.

*) Es kommt jetzt sehr häufig ein Ammoniak in den Handel, welches, wenn nicht durch seinen Geruch seine Abkunft aus dem Theerwasser verräth, doch beim Absättigen mit Säuren eine mehr oder weniger rothe Färbung annimmt. Letztere wird wahrscheinlich durch etwas Kreosotbeimischung veranlasst. D. Red.

Durch die vordere Oeffnung wird die zuerst abgeröstete Partie gezogen und durch in dem Gewölbe angebrachte Oeffnungen werden die hintern Partien allmählich nach vorn gebracht und von Zeit zu Zeit mit Wasser besprengt. Die abgerösteten Massen werden einige Wochen der Luft ausgesetzt, dann mit Wasser ausgelaugt und diese Lösung behandelt man mit dem Ammoniakgas (s. oben).

Die Rückstände der Posidonienschiefer und des Torfs sind reich an Kalkphosphat und arm an Alkalien. Man verwerthet sie daher am besten zu Dünger, wenn man die Alkalisulfate (s. oben) mit ihnen mischt, nachdem die Rückstände zuvor mit Hülfe der schwefelsauren Waschwasser der Rohöle oder der Kreosotbereitung aufgeschlossen sind. Als Stickstofflieferer werden die Kohlenrückstände beigemischt, durch welche Ammoniakwasser filtrirt worden.

Die bei der Destillation der Fossilien entweichenden Gase

enthalten ausser den oben angeführten Substanzen auch noch arsenikalische Verbindungen und dürfen schon desshalb nicht ins Freie gelassen werden. Man verbrennt sie und heizt damit entweder die Dampf- und Theerkessel oder führt sie unter den Rost der Retortenfeuerung. Natürlich muss, da die Zuleitung direct geschieht, Vorsorge getroffen sein, dass keine Entzündung in den Leitungsröhren stattfinden kann.

An jeder Retorte befindet sich ein dünnes Gasrohr mit Brenner, wodurch einerseits der Raum erleuchtet wird, andererseits durch die Farbe und sonstige Eigenschaften der Flamme der Fortschritt des Destillationsprocesses angezeigt wird.

XXXI.

Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Die nahe Beziehung des Weinalkohols zum Glykol und der Glyoxylsäure, so wie die des Propylalkohols zum Glycerin liess es vermuthen, dass eine der Glyoxylsäure homologe Säure in der Reihe des Propylalkohols existire und diese Vermuthung hat H. Debus (Philos. Magaz. Vol. XV. No. 99. p. 196) bestätigt gefunden.

Der Verf. erhielt diese neue Säure, welche er *Glycerinsäure* nennt, auf dieselbe Weise aus dem Glycerin, wie die Glyoxylsäure aus dem Weingeist. Das mit dem verdünnten Glycerin und der rauchenden Salpetersäure eine Woche lang gestandene Gefäss enthielt eine farblose Flüssigkeit welche in kleinen Portionen auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, in Wasser gelöst und mit Kalk neutralisirt wurde. Aus dieser Lösung fällte starker Alkohol einen teigigen Niederschlag, während in der Lösung eine oder zwei nicht krystallisirbare Substanzen zurückblieben.

Der teigige Niederschlag gab an kochendes Wasser das Kalksalz der Glycerinsäure und eine syrupartige Materie ab, welche mittelst Kalkmilch als unlöslicher Niederschlag entfernt wurde. Das Filtrat lieferte nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure und Eindampfen eine reichliche Menge schöner Krystalle von glycerinsaurem Kalk, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen waren.

Der *glycerinsaure Kalk* könnte mit dem milchsauren im Ansehen verwechselt werden; aber die glänzenden Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, während das milchsaure Salz Nadeln bildet. Das Salz löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, schmilzt zwischen 130—140° C. und verliert dabei 1 Atom Wasser, nimmt dieses aber in Berührung mit Wasser wieder auf. Es reagirt neutral und fällt weder die Chloride von Kupfer und Eisen, noch die Nitrate von Blei und Silber, letzteres

aber wird im Kochen zu einem Silberspiegel reducirt, wenn zuvor etwas Ammoniak zugefügt ist.

Trocken auf Platinblech erhitzt verhält sich das glycerinsaure Salz wie das glykolsaure, in der Retorte giebt es ein gelbes Oel und eine dem Aceton ähnliche Flüssigkeit.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zu der Formel $C_6H_5CaO_8 + 2\dot{H}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	25,21	25,16	25,17
H	5,13	5,07	4,89
Ca	14,04	14,13	13,98
O	—	—	55,96

Bei 135° C. verliert das Salz 12,15 p. C. Wasser = 1 Atom, bis 175° erhitzt schwillt es stark auf und beginnt sich zu zersetzen. In diesem Zustande ist es äusserst hygroskopisch, löst sich in der geringsten Menge Wasser und bleibt Tage lang in der Gestalt eines braunen Syrups, endlich aber schiessen wieder die gewöhnlichen Krystalle an.

Ein zweifach saures Salz konnte der Verf. nicht erhalten.

Die *Glycerinsäure* wurde aus dem Kalksalz dargestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge Oxalsäure, wodurch alle Kalkerde sich abscheiden liess. Die angenehm saure Flüssigkeit zersetzt kohlensaure Salze, löst Zink und Eisen, giebt aber beim Eindampfen keine Krystalle, sondern einen dicken Syrup, der bei 140° C. hellbraun, vom Ansehen des Gummi, und äusserst hygroskopisch ist.

Die bei 105° getrocknete Säure besteht aus $C_6H_4O_6$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	39,77	40,16	40,90
H	5,24	5,35	4,54
O	—	—	54,56

ist also isomer mit der Brenztraubensäure, unterscheidet sich aber von dieser durch die Reaction gegen Eisensalze und andere Eigenschaften.

Es ist bemerkenswerth, dass bei 105° C. die Säure ihr Wasser ganz verliert und in Berührung mit Basen 1 Atom

davon wieder aufnimmt, welches sie im Salz dann bei höherer Temperatur nicht wieder abgiebt, ohne sich zu zersetzen. Demnach ist das Anhydrid = $C_6H_4O_6$, die wasserhaltige Säure = $C_6H_6O_8$ = $\dot{H}C_6H_5O_7$ und ihre neutralen Salze sind $\dot{R}C_6H_5O_7$ oder $C_6H_5RO_8$.

Das *Ammoniaksalz*, aus dem Kalksalz mittelst Ammoniakoxalat erhalten, scheidet sich aus der mit ein wenig Ammoniak versetzten Lösung in schönen schmelzbaren Prismen aus, die schnell Wasser anziehen und leicht Ammoniak verlieren. Sie bestehen aus $\dot{N}H_4C_6H_5O_7$ oder $C_6H_5(NH_4)O_8$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	29,80	29,26
H	7,76	7,31

Ihre Lösung giebt im Kochen Ammoniak ab und färbt sich allmählich gelb; sie reagirt neutral und fällt weder Nitrate des Silbers und Bleis noch Chloride von Eisen und Calcium.

Das *saure Kalisalz*, direct dargestellt, giebt über Schwefelsäure kleine weisse Krystalle, $\dot{K}C_6H_5O_7 + C_6H_6O_8$, welche bei 105° C. schmelzen und kein Wasser abgeben, eben so wenig bei 135° C. Das zweite Atom Säure lässt sich durch Kalk völlig absättigen und das Salz ist demnach wirklich ein zweifach-glycerinsaures Kali.

Das *Zinksalz*, aus der Säure und kohlensaurem Zinkoxyd gewonnen, bildet kleine farblose Krystalle, welche leicht in kaltem und heissem Wasser sich lösen. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Zink vollständig.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle bestehen aus $\dot{Z}nC_6H_5O_7 + \dot{H}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	24,92	24,55
H	4,32	4,09

und verlieren bei 140° C. ihr Wasser = 6,1 p. C. Bei 170° C. werden sie theilweis zersetzt und lösen sich nicht mehr vollständig in Wasser. Das Gelöste krystallisirt nicht mehr.

Das *Bleisalz*, durch directe Absättigung der Säure mit Bleioxyd dargestellt, ist schwer löslich in kaltem Wasser,

reagirt neutral und scheidet sich aus concentrirten Lösungen als krystallinisches Pulver sogleich, aus warmen als krystallinische Kruste aus. Das Salz besteht aus $\dot{P}bC_6H_5O_7$, verliert bei 140° C. nichts an Gewicht, bei 165° bräunt es sich und bei 170° zersetzt es sich.

Die gewöhnlichen Methoden, Säuren mit Aethyloxyd zu verbinden, führten bei der Glycerinsäure zu keinem Resultat.

Betrachtet man das Glycerin als einen Alkohol, dann lässt sich die Entstehung der Glycerinsäure am besten mit der Entstehung der Essigsäure aus dem Weingeist vergleichen.

XXXII.
Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure.

Von

Nicolaus Sokolof.

(Im Auszuge aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 384.*)

Die Producte der Oxydation der einatomigen Alkohole sind längst bekannt, der gewöhnliche Alkohol: C_2H_6O *) giebt zwei Oxydationsstufen: Aldehyd = C_2H_4O durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff, und Essigsäure = $C_2H_4O_2$ durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und Fixirung von einem Aequivalent Sauerstoff.

In letzterer Zeit hat Würtz nachgewiesen, dass die zweiatomigen Alkohole bei der Oxydation ebenfalls Säuren geben, welche sich zu den Glykolen ganz eben so wie die Essigsäure zu dem Aethyl-Alkohol verhalten. Aus dem Aethyl-Glykol erhielt er auf diese Weise Glykolsäure **)

---

*) C = 12, H = 1, O = 16.

**) Dies. Journ. LXXIII, 170 resp. 172.

und aus Propyl-Glykol Milchsäure*). Ausserdem beschrieb Debus ein zweiatomiges Aldehyd, das Glyoxal**) und eine zweibasische Säure, die Glyoxylsäure***), welche zwar durch langsame Oxydation des einatomigen Alkohols erhalten wurden, wahrscheinlich aber als aus einem zweiatomigen Alkohol gebildet zu betrachten sind, indem Aethyl-Alkohol sich durch Salpetersäure zuerst in Aethyl-Glykol umwandelt und dieses letztere bei fortgesetzter Oxydation die von Debus studirten Producte liefert.

Es schien mir nun sehr interessant die Producte der Oxydation eines dreiatomigen Alkohols, des *Glycerins*, zu untersuchen, und am einfachsten war es, mit der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin anzufangen.

Es war leicht möglich, dass die Oxalsäure das letzte Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure sei und dass dieser Säure noch andere Oxydationsstufen vorangehen: eine Voraussetzung welche sich wirklich bestätigt hat. Die Producte, welche dabei entstehen, hängen von der relativen Quantität der Salpetersäure und der Zeit ab, während welcher das Glycerin der Einwirkung der Säure ausgesetzt wird.

Das Glycerin, welches zu meinen Versuchen diente, war in einer Stearinsäurefabrik, durch Abdampfen der wässrigen Flüssigkeit, welche man beim Verseifen des Talgs mittelst Aetzkalk gewinnt, erhalten. Es bildete einen dünnen Syrup von schwach gelbbrauner Farbe und hinterliess beim Verbrennen sehr wenig Asche, sein specifisches Gewicht wurde bei $+12,5^0$ C. 1,115 gefunden und zur Oxydation desselben bediente ich mich der gewöhnlichen käuflichen Salpetersäure von 1,370 spec. Gew. bei derselben Temperatur genommen.

Wenn man Glycerin mit einem grossen Ueberschusse von dieser Salpetersäure mischt, so beginnt, bei gewöhnlicher Temperatur, die Reaction nach einigen Stunden; es entwickelt sich viel Gas, und im Verlaufe von einigen

*) Dies. Journ. LXXIII, 170.
**) Dies. Jour. LXXI, 302.
***) Dies. Journ. LXX, 180.

Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure aus, welche sich als solche durch Bildung des, in Wasser und in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure indess leicht löslichen, Calciumsalzes und durch die anderen bekannten Eigenschaften zu erkennen giebt.

Werden gleiche Gewichtstheile Glycerin und Salpetersäure zusammen gemischt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten, eine geringe Erwärmung ausgenommen, ohne sichtbare Reaction; diese macht sich erst nach mehreren Stunden bemerkbar und verstärkt sich allmählich so, dass sie zuletzt sehr heftig wird. Erhitzt man indess die Mischung gleich anfangs auf dem Sandbade, so werden die weissen Dämpfe von Salpetersäure, die den Kolben anfangs erfüllen, nach einigen Minuten durch rothbraune verdrängt. Ist diese Färbung ganz deutlich eingetreten, so entfernt man die Mischung vom Sandbade und lässt sie ruhig stehen; die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin dauert dann fort, und es entwickeln sich bald aus der Flüssigkeit Gasblasen, welche sich schon nach einigen Augenblicken stürmisch vermehren. Aus diesem Grunde erwärmte ich nie mehr als 200 Grm. der Mischung auf einmal; die grosse Quantität der sich entwickelnden salpetrigsauren Dämpfe macht bald einem farblosen Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) Platz und die Gasentwickelung hört nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde auf. Schüttelt man indess alsdann die Flüssigkeit, so steigt wieder von neuem eine Menge kleiner Gasblasen auf, und auch nach vollkommener Abkühlung der Flüssigkeit, sogar am andern Tage ist diess noch bemerkbar.

Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit in Wasser fein vertheilter Kreide gesättigt und filtrirt; der auf dem Filter gesammelte Niederschlag enthielt, ausser der im Ueberschuss angewendeten Kreide und einer kleinen Quantität gebildeten oxalsauren Kalks, noch eine organische Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich, in Wasser indess unlöslich ist.

Das an der Luft sich leicht bräunende Filtrat wurde so lange mit dünner Kalkmilch versetzt bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr mit Kalkwasser

gab. Der hierdurch entstandene amorphe voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und darauf stark ausgepresst. Mit Wasser angerieben und durch Kohlensäure zersetzt, gab er eine Lösung, welche beim Abdampfen ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht lösliches Salz hinterliess.

Das von dem Kalkmilchniederschlage abgeschiedene Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, um den Ueberschuss von Kalk zu entfernen und dann auf dem Sandbade bis zur Krystallisation abgedampft. Der nach der Abkühlung der Flüssigkeit entstehende Krystallbrei wurde mit seinem gleichen oder doppelten Volumen Alkohol gemischt, an einem kühlen Orte stehen gelassen, das hierdurch ausgeschiedene Salz am andern Tage auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden mit Wasser gemischt, der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, in Aether aber unlösliche Rückstand mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, bis zum völligen Ausscheiden des Kalkes, versetzt. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, mit Salpetersäure neutralisirt, abgedampft, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle von Salpeter durch Abfiltriren entfernt. Die zurückbleibende syrupdicke Mutterlauge gab beim Versetzen mit einer starken Lösung von saurem schwefligsauren Natron nadelförmige Krystalle, welche, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst, beim Erhitzen auf Platinblech zuerst schmelzen und später verkohlen, wesshalb es wahrscheinlich ist, dass sie eine Aldehydart enthalten.

Die schwach gelbgefärbten Krystalle, welche durch Alkohol ausgeschieden wurden, nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit mit Kreide gesättigt und mit Kalkmilch gefällt worden war, stellen ein Calciumsalz einer neuen Säure dar, die ich *Glycerinsäure* nennen will. Um das Salz zu reinigen, wurde es in kochendem Wasser aufgelöst, worauf es beim Abkühlen der Lösung sich in farblosen, durch-

sichtigen, deutlich krystallinischen, warzenförmig gruppirten Blättchen ausschied. Wird das Salz durch Krystallisation aus einer in kochendem Wasser gesättigten Lösung erhalten, so erscheint es in Gestalt vollkommen weisser, undurchsichtiger Krusten, die dem milchsauren Kalk ausserordentlich ähnlich sind. Am deutlichsten ausgebildete Krystalle wurden durch Vermischen einer nicht sehr concentrirten, kochend heissen, wässrigen Lösung des Salzes mit einem gleichen Volumen heissen Alkohols erhalten. Diese besitzen einen starken Glimmerglanz und sind wahrscheinlich durch Combination eines monoklinometrischen Prismas ∞P, mit der sehr stark entwickelten basischen Endfläche oP und zwei anderen Endflächen $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ gebildet. Durch Verkürzung der Hauptaxe sind die Krystalle immer sehr tafelförmig entwickelt, was die nöthigen Messungen ganz unmöglich machte. Mit der Loupe oder unter dem Mikroskope betrachtet, haben sie die Form von, durch die drei Endflächen gebildeten, rectangulären Tafeln, deren alle vier Winkel durch die Flächen des Hauptprismas abgestumpft sind; oder sie erscheinen, was selbst noch häufiger eintritt, in Gestalt von Rhombenblättchen, gebildet durch die Combination des Hauptprismas mit der basischen Endfläche. Die zwei spitzeren Winkel dieser Blättchen sind sehr oft durch eine Seitenendfläche gerade abgestumpft.

Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem, und leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst, bläht sich dann aber sehr stark auf, verbreitet einen der brennenden Weinsteinsäure ähnlichen Geruch, brennt angezündet mit russender Flamme und wird endlich, nach langem Glühen, grauweiss. Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Salzes wird von keinem der gewöhnlichen Reagentien gefällt, das basisch-essigsaure Bleioxyd ausgenommen. Eben so wenig entsteht ein Niederschlag, oder selbst eine Trübung mit der Lösung von Kalk in Zuckerwasser. Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugte schwere Niederschlag ist leicht in Essigsäure, schwer in kochendem

Wasser löslich; aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein halb geschmolzenes basisches Salz aus.

Die Krystalle des glycerinsauren Kalks sind luftbeständig; über Schwefelsäure gestellt verlieren sie nichts an Gewicht. Bei 100° geben sie ausserordentlich langsam Wasser ab und werden undurchsichtig; bei 100° entwässern sie sich etwas leichter, obgleich immer sehr langsam und zersetzen sich dabei allmählich, was durch die anfangs gelbe, später braune Farbe angedeutet wird, welche sie dabei annehmen. Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch folgende Analysen bestimmt, welche zugleich die Reinheit der Präparate von verschiedenen Darstellungen bestätigten.

1) 0,6410 Grm. lufttrocknen, durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, nichts an Gewicht und gaben, nach dem Verbrennen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure, 0,3044 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,4807 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4437 Grm. Kohlensäure und 0,2163 Grm. Wasser.

2) 0,5582 Grm. lufttrocknen, aus Wasser krystallisirten Salzes verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht und gaben 0,2658 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,7239 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6668 Grm. Kohlensäure und 0,3276 Grm. Wasser.

3) 0,6327 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3018 Grm. schwefelsauren Kalk.

4) 0,6797 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Kalk.

5) 0,5201 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2476 Grm. schwefelsauren Kalk.

6) 0,5916 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2822 Grm. schwefelsauren Kalk.

7) 0,4123 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,1958 Grm. schwefelsauren Kalk.

8) 0,4977 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2367 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kohlenstoff	25,17	25,12	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	5,00	5,03	—	—	—	—	—	—
Calcium	13,97	14,01	14,03	13,92	14,00	14,03	13,97	13,99

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_3H_7CaO_5$$

wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

		Berechnet.		Gefunden.
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	25,17	25,15
7 „	Wasserstoff	7	4,90	5,02
1 „	Calcium	20	13,99	13,99
5 „	Sauerstoff	80	55,94	
		143	100,00	

Die Abwesenheit des Stickstoffs wurde durch folgende qualitative Versuche bestimmt. Eine Probe der Substanz in einem Probirröhrchen mit Natronkalk erhitzt, gab keine Ammoniakdämpfe. Der Rückstand gab, nach dem Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul, keine Reaction auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eben so wenig trat ein blauer Niederschlag oder selbst nur eine blaue Färbung ein, wenn die Substanz nach dem Glühen mit Natrium in Wasser aufgelöst und mit Eisenoxydoxydullösung und Salzsäure versetzt wurde.

Das analysirte Salz enthält ein Aequivalent Krystallisationswasser, welches man durch Erhitzen nicht vollkommen entfernen kann, ohne dasselbe zu zersetzen, wie man aus den Analysen des weiter unten beschriebenen Barymsalzes und aus folgenden annähernden Bestimmungen, ersehen kann. Beim Erhitzen des Salzes zuerst bei 100°, später bei 110 und 120°, bis es anfängt sich gelb zu färben, erhielt ich 10,97 p. C. Krystallisationswasser und das trockne Salz enthielt 15,75 p. C. Calcium. Die Formel des wasserfreien Salzes — $C_3H_5CaO_4$ verlangt 16,00 p. C. Calcium und die Formel des wasserhaltigen — $C_3H_5CaO_4 + H_2O$ — 12,59 p. C. Wasser.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Calciumsalz sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Oxalsäure

möglichst genau zersetzt und der im ersten Falle gebildete Gyps durch Alkohol vollständig entfernt. Die filtrirten Lösungen wurden im Wasserbade abgedampft und die erhaltenen dickflüssigen Massen, zur Entfernung des etwa unzersetzt gebliebenen Calciumsalzes, welches vielleicht im Ueberschusse vorhanden sein konnte, in Alkohol gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und wieder möglichst stark im Wasserbade abgedampft. Die auf diese Weise in beiden Fällen erhaltene Säure wollte weder an der Luft noch neben Schwefelsäure gestellt, selbst nach Verlauf von mehreren Wochen, krystallisiren und stellte eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dicken Syrups dar, von stark saurem Geschmack; sie zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber unlöslich in Aether. Beim Erhitzen stösst sie saure Dämpfe aus, welche angezündet mit russender Flamme brennen.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die freie Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit etwas abgedampft. Mit Alkohol versetzt schieden sich grosse, sehr dichte, kugelförmige Aggregate des Salzes aus, welche aus concentrisch gruppirten Blättchen bestanden, deren Form nicht bestimmt werden konnte. Das Salz ist in Wasser, besonders in kochendem, sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es ohne stark aufzublähen und brennt sich sehr schwer weiss. Aus seinen Lösungen scheidet es sich wasserfrei aus, enthält aber dennoch eine unbedeutende Quantität Wasser, die nur schwer zu entfernen ist. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

1) 0,5404 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, 0,0028 Grm. Wasser. Beim Erhitzen bis 100°, später bei einer Temperatur, die nach und nach bis auf 160° gesteigert ward, verlor das Salz noch weitere 0,0069 Grm. und gab nach dem Glühen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure 0,3544 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4101 Grm. desselben, bis 160° getrockneten Salzes

gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,1133 Grm. Wasser.

2) 0,5673 Grm. lufttrocknen Salzes von einer andern Darstellung verloren, über Schwefelsäure, 0,002 Grm. Wasser, und beim Erhitzen bis zu 160° 0,0085 Grm. und gaben 0,3738 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4906 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0108 Grm. Wasser und gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,6080 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0116 Grm. Wasser und gaben 0,4006 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das bis 160° erhitzte Salz enthält in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	20,58	—	—	—
Wasserstoff	3,07	—	—	—
Baryum	39,41	39,47	39,42	39,49

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_3H_5BaO_4$$

wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

		Berechnet.		Gefunden.
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	20,75	20,58
5 „	Wasserstoff	5	2,88	3,07
1 „	Baryum	68,5	39,48	39,45
4 „	Sauerstoff	64	36,89	
		173,5	100,00	

Die hohe bis zu 160° gesteigerte Temperatur, welche erfordert wurde, um die kleine Quantität Wasser aus dem Salze zu entfernen, war ohne Zweifel durch die Beimischung eines wasserhaltigen Salzes bedingt. Der Verlust an Wasser stellte sich bei verschiedenen Versuchen zwischen 1,9 p. C. bis 2,2 p. C. und im Mittel zu 2,0 p. C. heraus. Ein Salz aber selbst mit einem halben Aequivalent Krystallisationswasser, würde 4,9 p. C. Wasser enthalten.

Die Zusammensetzung der freien Glycerinsäure wird folglich durch die Formel $C_3H_6O_4$ ausgedrückt, und sie steht also zum Glycerin in demselben Verhältnisse, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol und wie die Milch-

säure zum Propylglykol. Alle drei Säuren bilden sich aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und durch Fixiren von einem Aequivalent Sauerstoff, wie es in folgender Zusammenstellung der Formeln dargestellt ist:

Aethylalkohol	C_2H_6O	giebt	$C_2H_4O_2$	Essigsäure,
Aethylglykol	$C_2H_6O_2$	„	$C_2H_4O_3$	Glykolsäure,
Aethylglycerin	$C_2H_6O_3$	muss geben	$C_2H_4O_4$ *)	eine der Glycerinsäure homologe Säure.
Propylalkohol	C_3H_8O	giebt	$C_3H_6O_2$	Propionsäure,
Propylglykol	$C_3H_8O_2$	„	$C_3H_6O_3$	Milchsäure,
Propylglycerin	$C_3H_8O_3$	„	$C_3H_6O_4$	Glycerinsäure.

Die procentische Zusammensetzung der Glycerinsäure und besonders ihrer Salze weicht nur wenig von der Zusammensetzung der Schleim- und Zuckersäure und ihrer neutralen Salze ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzungen des glycerinsauren Baryts und des zuckersauren Baryts zeigen:

Glycerinsaurer Baryt.			Zuckersaurer Baryt.		
C_3	36	20,75	C_6	72	20,87
H_5	5	2,88	H_8	8	2,32
Ba	68,5	39,48	Ba_2	137	39,71
O_4	64	36,89	O_8	128	37,10
	173,5	100,00		345	100,00

Die Verschiedenheit der Glycerinsäure von den beiden genannten Säuren, wird aber durch die Ergebnisse der Analysen dargethan, die namentlich für den Wasserstoffgehalt schwerlich einen Zweifel zulassen werden. Auch in

*) In seiner ersten Abhandlung über die Oxydationsproducte des Alkohols (dies. Journ. LXX, 180) giebt Debus zwar dieselbe Formel für die Glyoxylsäure an; ich glaube aber, dass erst die von ihm später gegebene Formel $C_2H_2O_3$ die Zusammensetzung dieser Säure ganz richtig ausdrückt. Sie ist eine zweibasische Säure und die Aethylglycerinsäure muss einbasisch sein. Uebrigens halte ich aus Gründen, die ich später entwickeln will, die Existenz mehrerer Säuren, die bei der Oxydation von verschiedenen Alkoholen entstehen und bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung von verschiedener Natur sind, für höcht wahrscheinlich. Ich vermuthe auch die Existenz der sogenanten *Aldehydsäure*, d. h. einer Säure, die eine intermediäre Oxydationsstufe des Alkohols ist und zwischen Aldehyd und Essigsäure steht.

ihren Eigenschaften unterscheiden sich die freien Säuren, so wie ihre Salze, wesentlich von einander: die Schleimsäure z. B. ist sehr schwer in Wasser löslich, wogegen die Glycerinsäure sich darin ausserordentlich leicht löst. Dieselbe Verschiedenheit findet auch bei ihren Baryum- und Calciumsalzen statt, denn die neutralen Salze der Schleim- und Zuckersäure sind in Wasser kaum, die glycerinsauren dagegen leicht löslich; auch die Quantität des Krystallisationswassers ist bei diesen Salzen meistens verschieden.

Die Glycerinsäure ist aber wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Döbereiner*) bei der Oxydation des Glycerins mit Platinmohr beobachtet hat. Derselbe hat die Säure in unreinem Zustande gehabt, und ohne ihre Zusammensetzung durch Analysen zu bestimmen, gelangte er zu der unrichtigen Formel $C_6H_4O_6$ ($C_3H_4O_3$ nach unserer Schreibart), indem er von der Formel des hypothetisch wasserfreien Glycerins die Formel für die ebenfalls wasserfreie Säure ableitete. Gmelin**) hält es für wahrscheinlich, dass die von Döbereiner beobachtete Säure mit der Metacetonsäure identisch sei.

Die Essigsäure, durch Oxydation aus einem einatomigen Alkohol entstanden, ist einbasisch, die Glykolsäure und Milchsäure, welche sich von zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen, sind ebenfalls einbasisch, wenn man ihnen einfache, nicht verdoppelte Formeln giebt, und auch die aus einem dreiatomigen Alkohol entstandene Glycerinsäure ist einbasisch. Jede dieser Säuren enthält also nur ein Aequivalent solchen Wasserstoffs, welcher bis jetzt durch ein Metall ersetzt werden konnte***). Die Glykolsäure und Milchsäure enthalten aber, selbst bei nicht verdoppelten Formeln, wahrscheinlich mehr als ein Aequivalent solchen Wasserstoffs, welcher aus ihnen durch Copulation ausge-

*) Dies. Journ. XXVIII, 499.

**) Handbuch der Chemie, 4. Auflage, Bd. V. S. 175.

***) Die Milchsäure sowohl als auch die Glycerinsäure geben mit Lösungen von Aetzkalk und Baryt in Zuckerwasser keine Salze, welche mehr Basis enthalten als die gewöhnlichen neutralen Salze.

schieden werden kann, ohne ihre chemische Structur wesentlich zu verändern. Bei der Bildung von Benzoglykol und Benzoëmilchsäure z. B. treten *zwei* Aepuivalente Wasserstoff und *ein* Aequivalent Sauerstoff als Wasser aus und das Product bleibt doch eine einbasische Säure. Die Glykol- und Milchsäure mit ihren nicht verdoppelten Formeln verhalten sich also in diesem Falle wie wahre zweibasische Säuren. Bei diesen beiden Säuren, glaube ich, ersieht man deutlich einen Unterschied zwischen Metallwasserstoff und Copulationswasserstoff, was bei den anderen Säuren bis jetzt nicht deutlich war. Bei dieser Annahme ist die Verdoppelung der Formeln für die Milchsäure und ihre Homologen ganz überflüssig, um so mehr, da diese Verdoppelung, obgleich sie von mehreren Chemikern angenommen ist, doch keineswegs alle Schwierigkeiten für die Erklärung des Verhaltens dieser Säuren unter verschiedenen Umständen beseitigt und für die beseitigten wieder andere sich einstellen. Ich hoffe dass weitere Untersuchungen über die Glycerinsäure noch deutlicher meine Meinung unterstützen werden, weil in dieser Säure *drei* Aequivalente Wasserstoff enthalten sein müssen, welche ausgeschieden werden können, ohne sie in eine andere chemische Reihe überzuführen. Ungeachtet diese Säure nur eine Reihe von Salzen, *einbasische*, liefert, muss sie mit der Formel $C_3H_6O_4$ sich dennoch in einigen Fällen als eine dreibasische verhalten.

Gegenwärtig setze ich meine Untersuchungen sowohl über die Glycerinsäure als auch über die anderen Oxydationsproducte des Glycerins, welche ich in obiger Abhandlung nur angedeutet habe, fort. Auch die von mir begonnenen Untersuchungen über die Oxydationsproducte anderer Körper, welche als mehratomige Alkohole angesehen werden können, z. B. des Mannits, Zuckers, versprechen mir eine tiefere Einsicht in ihre chemische Natur.

XXXIII.
Notizen.

1) *Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf die Verbindungen des Baryums, Strontiums und des Calciums.*

Von Liès Bodart und J. Jacquemin.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1206.)

Verbindungen des Baryums. Die concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) löst nach unsern Versuchen folgende Verbindungen: Baryt, das Sulfür und Chlorür, den chlorsauren, jodsauren, salpetersauren, phosphorsauren, borsauren, chromsauren, oxalsauren, ameisensauren, essigsauren, buttersauren, valeriansauren, benzoësauren, zimmtsauren, weinsauren Baryt. Es entsteht zweifach-schwefelsaurer Baryt, während die Säure, mit welcher der Baryt verbunden war, frei wird, wie folgende allgemeine Gleichung zeigt:

$$\bar{R}O, BaO + S_2O_6, 2HO = \bar{R}O, HO + S_2O_6, BaO, HO.$$

Wenn man eine solche Lösung in einem Fussglase sich selbst überlässt, beobachtet man am andern Tage stets die Bildung von Nadeln, die in strahligen Gruppen an den Wänden ansitzen. Dieses Bisulfat konnte nicht genau analysirt werden, weil es unmöglich war, es von der anhängenden Schwefelsäure durch absorbirende Steine vollkommen zu reinigen. Seine Existenz, auch von Berzelius angegeben, ist aber durch zwei Thatsachen festgestellt worden.

Wenn man diese Nadeln auf einem Platinbleche erhitzt, so entwickeln sie viel reichlicher Schwefelsäuredämpfe als blos anhaftende Schwefelsäure verursachen könnte; sie hinterlassen einen weissen Rückstand von neutralem schwefelsauren Baryt. Ferner wird durch Wasser aus einem gegebenen Gewichte dieses Körpers schwefelsaurer Baryt gefällt (während das zweite Aequivalent Schwefelsäure frei wird), der abfiltrirt und gewogen ein kleineres Gewicht zeigt als der Niederschlag, welcher in der filtrirten Flüssigkeit durch ein Barytsalz entsteht. Das grössere Gewicht

kann nur von mechanisch beigemengter überschüssiger Säure herrühren.

Wir haben die Löslichkeit einiger Barytverbindungen in Schwefelsäure bestimmt und folgende Werthe erhalten:

1 Th. Oxyd löslich in 35 Th. Säure.

1 Th. Sulfür löslich in 35 Th. Säure.

1 Th. Chlorür löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. schwefelsaurer Baryt löslich in 45 Th. Säure.

1 Th. salpetersaurer Baryt löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. phosphorsaurer Baryt löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. borsaurer Baryt löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. chromsaurer Baryt löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. kohlensaurer Baryt löslich in 35 Th. Säure.

1 Th. oxalsaurer Baryt löslich in 25 Th. Säure.

1 Th. essigsaurer Baryt löslich in 25 Th. Säure.

Aendert man das Lösungsmittel, so wird das Gleichgewicht dieser Lösungen gestört und neutraler schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen, diess geschieht stets bei Wasserzusatz.

Ebenso wirkt Alkohol, indem er zugleich in gewissen Fällen auf die Säure wirkt; so entwickelt sich aus der Lösung des salpetersauren Baryts salpetrigsaures Aethyloxyd, beim chromsauren Salze Aldehyd; der essigsaure und buttersaure Baryt geben augenblicklich die entsprechenden Aether.

Auch Aether verhielt sich wie Wasser und Alkohol, er tritt mit der Schwefelsäure zu der von uns beschriebenen Verbindung zusammen.

Der essigsaure, buttersaure und valeriansaure Baryt zeigen in ihrer schwefelsauren Auflösung ein besonders auffallendes Verhalten. Man bemerkt z. B. in derselben nicht den charakteristischen Geruch der Essigsäure, dieser tritt erst hervor beim Erwärmen. Ebenso findet man bei Behandlung des buttersauren oder valeriansauren Salzes den Geruch nicht stärker als den des Salzes selbst.

Strontian und seine Salze. Wir haben dieselben Verbindungen wie bei Baryt untersucht und ähnliche Resultate wie bei diesem erhalten; nur lösen sich die Strontian-

salze im Allgemeinen schwieriger in Schwefelsäure als die entsprechenden Barytverbindungen. Wir erhielten folgende Zahlen:

1 Th. Strontian ist löslich in 35 Th. Säure.

1 Th. Schwefelstrontium ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. Chlorstrontium ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. schwefels. Strontian ist löslich in 45 Th. Säure.

1 Th. salpeters. Strontian ist löslich in 35 Th. Säure.

1 Th. phosphors. Strontian ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. kohlensaurer Strontian ist löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. oxalsaurer Strontian ist löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. essigsaurer Strontian ist löslich in 25 Th. Säure.

Kalk und seine Salze. Die Kalkverbindungen sind weniger löslich als die Baryt- und Strontianverbindungen. Des andern Tages trüben sich die Lösungen selbst in verschlossenen Flaschen, die Trübung vermehrt sich und ist durch Zusatz von 100 Th. Schwefelsäure nicht zum Verschwinden zu bringen. Die Zahlen, welche wir geben, sind nicht absolut richtig, denn es zeigten sich in der Löslichkeit desselben Salzes Verschiedenheiten je nach dem Verfahren. So mussten wir zu 1 Grm. phosphorsaurem Kalk 55 Grm. Säure zusetzen, bis vollständige Lösung eintrat, als wir aber, um diess Resultat zu controlliren, 40 Grm. auf einmal einwirken liessen, genügte auch diese Menge.

Die Resultate unserer Bestimmungen sind:

1 Th. Kalk ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. Chlorcalcium ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. schwefelsaurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. salpetersaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. phosphorsaurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. kohlensaurer Kalk ist löslich in 40 Th. Säure.

1 Th. oxalsaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. essigsaurer Kalk ist löslich in 25 Th. Säure.

1 Th. buttersaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.

1 Th. weinsaurer Kalk ist löslich in 30 Th. Säure.

---

2) *Ueber den Farbstoff des Weines.*

Von Glénard.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 6.) p. 268.)

Zur Darstellung dieses Farbstoffes versetzt man den Wein mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und wäscht den entstehenden blauen Niederschlag mit destillirtem Wasser; trocknet darauf bei 100—110° und pulvert ihn. Das feine Pulver übergiesst man in einem Verdrängungsapparat mit wasserfreiem Aether, welcher mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt ist; der blaue Niederschlag wird durch Berührung mit der ätherischen Salzsäurelösung lebhaft roth; man trage Sorge, dass nur die zur Sättigung des Bleioxyds nöthige Menge saurer Aether zugefügt wird.

Der abtropfende Aether hat bei Durchdringung des Bleiniederschlages alle Salzsäure an diesen abgegeben, der zuerst abfliessende Theil ist bräunlichgelb gefärbt und reagirt stark sauer, man wäscht so lange mit Aether nach, bis dieser nicht mehr saure Reaction annimmt.

Dieses Waschen ist nothwendig und muss bis ans Ende fortgesetzt werden, da sonst die Darstellung des Farbstoffs misslingt.

Durch Verdampfen der ätherischen Flüssigkeit erhielt ich ausser dem Farbstoff verschiedene Substanzen als Weinsäure, Gerbsäure, eine krystallisirte Säure, ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig, eine braune Fettart, einen wachsartigen Körper.

Der Niederschlag wird gut mit Aether gewaschen, an der freien Luft getrocknet, dann in einem Kolben mit Alkohol digerirt, der bei 36° abdestillirt wurde. Der Alkohol färbt sich sogleich lebhaft roth, und zwar ausserordentlich intensiv und in sehr schöner Nuance, während sich der Niederschlag entfärbt. Man bringt denselben auf ein Filter wäscht so lange mit Alkohol als sich dieser noch färbt und destillirt dann im Wasserbade bis auf einen sehr kleinen Theil die Flüssigkeit ab. Den Rückstand lässt

man erkalten und mischt ihn mit seinem 4—5 fachen Volumen Wasser. Wenn das Waschen mit Aether, zur Entfernung der Säure, gut ausgeführt wurde, so scheidet sich beim Wasserzusatz der Farbstoff fast augenblicklich in Form rother Flocken aus, da er in Wasser kaum löslich ist; enthält der Rückstand aber noch Säure, so bleibt ein Theil des Farbstoffs in Lösung und färbt diese mehr oder weniger dunkelroth.

Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser, das so wenig löst, dass es kaum rosa gefärbt ist.

Diese Substanz ist der Farbstoff des Weines. Feucht ist er dunkel rothbraun, ohne Glanz; in trockner Masse fast schwarz, giebt aber beim Zerreiben ein schön bläulichrothes Pulver; durch Trocknen bei 100—120° wird er braunroth.

Der Farbstoff ist kaum löslich in Wasser, etwas mehr in warmem als in kaltem; ziemlich löslich in Alkohol und färbt diesen schon in sehr geringer Menge schön carmoisinroth.

Ich nenne den Farbstoff des Weins *Oenolin*; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}O_{10}$; er verbindet sich mit Basen und besonders mit Bleioxyd unter Verlust von 1 Aeq. Wasser, so dass das Bleisalz die Formel hat:

$$C_{20}H_9O_9, PbO.$$

---

3) *Ueber die Raffination des Zuckers.*

Von Bobierre.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 16.) p. 596.)

Durch vorliegende Arbeit suchte ich die Ursachen aufzufinden, durch welche die charakteristische Trübung gewisser Zuckersyrupe bei der Raffination bedingt wird, so wie die Veränderungen, welche namentlich während des Sommers, im Ansehen der erhaltenen Zuckerbrode eintreten.

Die Fäulniss des Blutes, das Schwärzen der mit den Filtern zusammenhängenden kupfernen Röhren und die bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure, welche namentlich gegen das Ende der Wiederbelebung der Kohle eintritt, brachten mich zunächst auf die Ansicht, dass wohl die Trübung der Syrupe von anwesendem Schwefel herrühre. Die darüber angestellten Versuche führten mich zu den folgenden Resultaten.

Die mittelst riechendem Blut, dessen Albumin eine Veränderung erlitten hat, geklärten Syrupe ertheilen dem Beinschwarz Eigenschaften, welche nach wiederholten Wiederbelebungen sehr störend werden.

Die Thierkohle, in welcher sich schwefelhaltige Verbindungen angesammelt haben, kann die Klarheit und die Farbe der Zuckerlösungen verändern und in Folge dessen die Menge der Melasse vermehren.

Durch Anwendung der Chlorwasserstoffsäure und Bestimmung des Schwefels als Schwefelkupfer kann man verschiedene Sorten Thierkohle vergleichen, und a priori bestimmen, welche verschiedenen Resultate man damit, auch wenn sie gleich aussehen, bei ihrer Anwendung in den Zukersiedereien erhält.

Die geeigneten Mittel, diesen grossen Unannehmlichkeiten vorzubeugen, ergaben sich aus nachfolgenden Betrachtungen.

Durch Waschen der Thierkohle mit Chlorwasserstoffsäure von 4° Baumé, in einem rotirenden Apparate, aus welchem die Flüssigkeit abfliessen kann, würden die Schwefelverbindungen zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Im Kleinen kann diess sehr gut ausgeführt werden, die sauren phosphorsauren Kalk enthaltende Flüssigkeit würde bei Absättigung mit Kalkmilch einen gelatinösen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk geben, welcher für die Landwirthschaft grossen Werth hätte.

Durch Waschen mit reinem lauwarmen oder mit etwas Soda versetztem Wasser könnte die Säure vollständig aus den Poren der Thierkohle entfernt werden. Statt dieses Mittels, durch welches ich bei Versuchen in kleinem

Maassstabe Thierkohle vollständig entschwefeln konnte, schlage ich folgendes für Fabriken geeignete vor. Man umgehe im Sommer so viel als möglich die Anwendung von wiederbelebter Thierkohle, d. h. man fülle die Filter mit so viel neuer Thierkohle als es die Kosten erlauben, und mische die neue Thierkohle nicht mit der in den Filtern schon vorhandenen, sondern bringe sie unterhalb diese, so dass die zum Theil durch die obere Kohle entfärbten Syrupe, welche aber noch Producte des veränderten Blutes enthalten, unten noch eine vollkommene Reinigung erleiden.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meine Versuche die kürzlich von mir gemachte Angabe vollständig bestätigten, dass man nämlich das Blut in den Raffinerien während des Sommers conserviren kann, indem man ihm die zur Klärung nöthige berechnete Menge feine Thierkohle zusetzt.

---

4) *Ueber den Gehalt von Phosphor im Legumin.*

Die Anwesenheit des in organischer Verbindung vorhandenen Phosphors im Legumin hat Völcker (*Report of the Brit. Assoc. at Dublin.* 1857. *p.* 60) folgendermassen ermittelt. Es wurde Legumin mit Soda und Salpetersäure verpufft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat davon mit Schwefelsäure versetzt. Die vom $\dot{Ba}\dddot{S}$ abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak vermischt, eingeengt und schliesslich mit ammoniakalischer Bittersalzlösung gefällt.

Es enthielt das Legumin in 100 Th.:

	Asche.	Phosphor.	Schwefel.
von grünen Erbsen	1,100	1,383	0,870
do., mit wenig Essigsäure ausgeschieden	—	1,88	0,571
do., mit überschüssiger Essigsäure gefällt	—	2,180	0,851
von weissen Erbsen	1,45	1,52	—
von weissen französ. Bohnen	0,71	1,78	0,59

XXXIV.
Ueber einige Salze des Cers und Lanthans.

Von

Dr. M. Holzmann.

(Nebst einer krystallographischen Notiz über dieselben von Dr. L. Carius.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei der von Bunsen beschriebenen Methode zur Darstellung reiner Cerverbindungen*), wird eine höhere Oxydationsstufe des Cers in der Form eines sehr schön krystallisirten Doppelsalzes erhalten, welches als Prototyp einer Reihe bisher unbekannter Cerverbindungen ein besonderes Interesse darbietet. Die Untersuchung dieser Salzreihe, welche ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Bunsen in dessen Laboratorium unternommen habe macht den Gegenstand nachfolgender Arbeit aus.

Das zur Darstellung der Salze angewandte Cer war nach der am angeführten Orte beschriebenen Methode gereinigt; ich führe dieselbe jedoch hier noch einmal vollständig an, weil namentlich auf die anzuwendenden Mengenverhältnisse viel ankommt. Als Rohmaterial diente schwedischer Cerit.

Der fein gepulverte Cerit wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und im Sandbade zur Trockne abgedampft. Die zusammengebackene Masse, die sich anfänglich stark aufgebläht hatte, wird wieder gepulvert, einige Male mit siedendem Wasser, zuletzt mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen; durch die ausgezogene Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat gekocht und nach Zusatz einer beträchtlichen Menge Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Es bleibt hierbei zwar ein Theil der Ceritoxyde in Lösung, man ist aber nur dadurch vor einer Verunrei-

*) Dies. Journ. LXXIII, 200.

nigung mit Kalk etc. gesichert. Die oxalsauren Salze werden durch Decantation mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit der äquivalenten Menge (nahezu mit der halben Gewichtsmenge) eisenfreier, trockner *Magnesia alba**) gemischt, zur möglichst innigen Mengung mit Wasser zusammengerührt, getrocknet und unter beständigem Umrühren in einer Procellanschale so lange über freiem Feuer der schwachen Rothgluth ausgesetzt, bis die Oxalsäure sich zersetzt und das Cer vollständig in Oxyd umgewandelt hat. Es ist diess leicht zu erkennen, indem sich eine herausgenommene Probe vollständig in concentrirter Salpetersäure lösen muss.

Die geglühten Oxyde werden dann in siedender Salpetersäure gelöst, die Lösung so lange erwärmt, bis fast alle freie Säure verjagt ist, und die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse in Wasser gelöst. Es werden dazu je 100 Grm. des Salzes mit 100 C. C. kalten Wassers in einer Reibschale zerrieben, die Lösung wird schnell filtrirt und in zwei Liter siedendes Wasser eingetragen, dem zuvor 12 C. C. concentrirte Schwefelsäure beigemischt waren. Dabei scheidet sich basisch schwefelsaures Ceroxyd in vollkommen reinem Zustande ab, das mit der gleichen Mischung von Wasser und Schwefelsäure durch Decantation ausgewaschen wird.

Es ist nöthig, die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit vorher zu kochen, und nach Eintragung des Niederschlags die ganze Masse noch kurze Zeit aufwallen zu lassen, da sich der Niederschlag dann leichter absetzt, und sich sonst auch eine zu bedeutende Menge desselben auflösen würde. Das basisch schwefelsaure Ceroxyd zeigt nämlich ein sehr merkwürdiges Verhalten. Trägt man die im obigen Verhältniss dargestellte salpetersaure Lösung in kaltes Wasser ein, das die angeführte Menge Schwefelsäure enthält, so erfolgt auch nach anhaltendem Kochen keine Fällung, während das in der Siedehitze ausgefällte

---

*) Wenn die oxalsauren Ceritoxyde nach der Formel $\dot{R}\bar{O}+2$ aq. zusammengesetzt sind, und das Atomgewicht von R zu 580 angenommen wird.

basische Salz, wenn man es mit der Flüssigkeit erkalten lässt, nur verhältnissmässig wenig gelöst wird. Zuweilen scheint es sogar seine geringe Löslichkeit in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure vollkommen zu verlieren, auch wenn es immer feucht gehalten wurde; denn während gewöhnlich die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist, zeigt sie sich bisweilen farblos, und es kann darin keine Spur von Cer nachgewiesen werden. Gleichwohl behält auch dieses Salz seine Löslichkeit in concentrirter Säure bei, die sich nur dann verliert, wenn es an der Luft eintrocknet, oder geglüht wird.

Das basisch schwefelsaure Ceroxyd kann leicht in jede beliebige andere Cerverbindung übergeführt werden, indem man es durch Digestion mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat umwandelt, das in concentrirten Säuren löslich ist.

Da es aber das Filter sehr bald verstopft, und auch beim sorgfältigsten Auswaschen durch Decantation das Kali nicht völlig daraus entfernt werden kann, so muss dieses durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure neutralisirt werden. Das Ceroxyduloxydhydrat verliert aber dadurch die Eigenschaft, sich schnell zu Boden zu setzen, und es ist daher zweckmässig, vor Zusatz von Essigsäure das schwefelsaure Kali auszuwaschen, dann schwach anzusäuern und noch so lange siedendes Wasser aufzugiessen, bis die Flüssigkeit neutral ist.

Es löst sich, wie erwähnt, ziemlich leicht in concentrirten Säuren, entwickelt beim Kochen mit Salzsäure auf ein Atom Oxyduloxyd ein Atom Chlor und giebt eine farblose Lösung von Cerchlorür. Zuweilen bilden sich auch bei der Auflösung basische Salze, die nur durch die concentrirtesten Säuren in der Siedehitze langsam in Lösung gehen; daher ist es schwer, die letzten Antheile der überschüssigen Säure zu verjagen, ohne einen Theil der Lösung wieder zu zersetzen. Sehr leicht erfolgt die Lösung auch in verdünnten Säuren, sobald man sie mit schwefliger Säure, oder sonstigen Reductionsmitteln versetzt. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist von einer schönen, gelbrothen Farbe, und enthält das Cer in der Form von Oxyduloxyd; denn versetzt man sie mit

Aetzkali, und titrirt das gefällte Hydrat nach Bunsen's Methode*), so erhält man nur so viel Jod ausgeschieden, als dem Oxyduloxyd entspricht. Bei der Fällung kann keine Gasentwickelung beobachtet werden.

Da das Cer in der Gestalt, in welcher es allein mit Sicherheit wägbar ist, d. h. als Oxyduloxyd, nicht in Salpetersäure löslich ist, so muss man zur Darstellung der salpetersauren Doppelsalze durch Probeversuche das Volumenverhältniss ermitteln, in dem die vermischten Lösungen krystallisirte Doppelsalze geben. Es ist leicht zu erkennen, ob ein bei solchen Versuchen auskrystallisirendes Salz ein Doppelsalz ist, und nicht etwa ein einfaches salpetersaures Salz, dem das salpetersaure Ceroxyduloxyd nur mechanisch anhängt; denn da das salpetersaure Ceroxyduloxyd für sich nicht krystallisirt und beim Verdünnen mit etwas Wasser basisches Salz abscheidet, so dürfte das erhaltene Salz keine klare wässrige Lösung geben. Nicht alle salpetersauren Salze, sondern verhältnissmässig nur wenige, sind fähig, mit dem salpetersauren Ceroxyduloxyd Doppelverbindungen einzugehen, und ich werde am Schluss das Verhalten des letztern gegen mehrere salpetersaure Salze zusammenstellen. Von den Doppelsalzen waren schon das Magnesia- und Zinksalz durch Herrn Jegel dargestellt, der sie aber nicht analysirt hatte. Ich erhielt die beiden Salze ebenfalls durch die Güte des Herrn Hofrath Bunsen, und habe damit die Zusammensetzung bestimmt.

Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Kali.

Bringt man gleiche Theile einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und einer beinahe gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali zusammen, und lässt die Mischung in einem grossen Uhrglase über Chlorcalcium und Aetzkalk stehen, so krystallisirt nach einiger Zeit ein schönes gelbrothes Salz aus, dem sich aber bald auch Krystalle von Salpeter zugesellen. Sobald diess geschieht, sucht man die rothen Krystalle sorgfältig

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 265.

aus, löst sie in Wasser und lässt wieder über Chlorcalcium und Aetzkalk auskrystallisiren. Man muss Aetzkalk mit anwenden, da die Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd, wie schon oben erwähnt, nicht gut von überschüssiger Säure zu befreien ist. Nachdem der grösste Theil des Salzes auskrystallisirt ist, entfernt man die Mutterlauge und krystallisirt noch einmal um. Das Salz wird schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, gepulvert, noch einige Zeit im Exsiccator gelassen und dann in das luftdicht verschliessbare Glasrohr eingefüllt, aus dem es zu den Analysen abgewogen wird. Es besitzt die Farbe des sauren chromsauren Kalis, krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Säulen, verwittert schnell an der Luft und nach längerer Zeit auch beim Aufbewahren über Chlorcalcium und Aetzkalk. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wird beim Erhitzen fast blutroth, decrepitirt heftig und schmilzt bei höherer Temperatur, unter starkem Aufschäumen rothe Dämpfe ausstossend; beim Glühen im Kohlensäurestrom bleibt kohlensaures Kali und Ceroxyduloxyd zurück.

Bei der Titrirung des Ceroxyduloxyds wirft man nicht ein Stückchen kohlensaures Natron in das Kölbchen, sondern man leitet mit einem von Herrn Hofrath Bunsen dazu construirten Apparat so lange Kohlensäure hinein, bis man sich überzeugt hat, dass die Luft völlig daraus ausgetrieben ist. Die Menge des ausgeschiedenen Jods wird nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt und daraus das Gewicht des Ceroxyduloxyds nach der Formel: $g = \frac{Ce_3O_4}{J} a(nt - t_1)$ berechnet. Das im Kölbchen zurückgebliebene Cerchlorür wird sorgfältig in ein kleines Becherglas gespült, neutralisirt, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge des Ceroxyduloxyds muss mit der aus der Titrirung berechneten übereinstimmen. Der Gehalt der Jodflüssigkeit wurde nicht, wie es früher geschah, mittelst sauren chromsauren Kalis bestimmt, sondern nach einem ebenfalls von Herrn Prof. Bunsen angegebenen und in dessen Laboratorium jetzt

allgemein angewandten Verfahren mit trocknem zweifach-jodsauren Kali. Man bringt nämlich etwa 0,2 Grm. des jodsauren Kalis in ein grosses Becherglas, löst es in möglichst wenig Wasser und versetzt dann mit einer hinreichenden Menge von Jodkalium und Salzsäure. Das ausgeschiedene Jod zerstört man auf gewöhnliche Weise durch schweflige Säure und setzt so lange von der zu bestimmenden Jodflüssigkeit hinzu, bis die Bläuung der Stärke eintritt. Vor und nach dem Versuche bestimmt man den Gehalt eines Cylinders schwefliger Säure und nimmt das Mittel aus beiden Beobachtungen als t an. Drückt A die angewandte Menge des jodsauren Kalis, n die Anzahl der verbrauchten Cylinder schwefliger Säure, und t_1 die bis zum Eintritt der Bläuung zugesetzten Bürettengrade der Jodflüssigkeit aus, so berechnet sich der Gehalt eines Bürettengrades an freiem Jod nach der Formel: $a = \frac{J_{12}A}{KO, HO + 2JO_5}(nt - t_1)$, da auf ein Atom des zweifach-jodsauren Kalis zwölf Atome Jod ausgeschieden werden.

Würden die salpetersauren Doppelsalze ohne Zersetzung in vollständig wasserfreien Zustand übergeführt werden können, so würde auch die Analyse derselben keine Schwierigkeit darbieten; da aber die Salze bis zur eintretenden Zersetzung Wasser zurückhalten, und da es keine genaue directe Bestimmung der Salpetersäure giebt, auch bei einigen Salzen eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt wurde: so musste eine genaue Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes vorgenommen, im Rückstande die Bestimmung der Basen ausgeführt, und aus dem Verluste die Salpetersäure berechnet werden.

Eine etwa 0,7 Meter lange Verbrennungsröhre, an beiden Seiten offen, wird am vordern Ende 250 Mm. lang mit erst oxydirten und wieder reducirten Kupferdrehspähnen gefüllt; hinter diesen liegt ein ausgeglühter Asbestpfropfen und dann eine 150 Mm. lange Schicht von frisch geglühtem Bleioxyd. Das hintere Ende der Röhre wird durch einen getrockneten Kork mit einem Gasometer verbunden, aus dem ein anhaltender Strom von Kohlensäure,

die erst durch Schwefelsäure und Chlorcalcium streicht, entwickelt wird, um die Luft aus der Verbrennungsröhre auszutreiben. Ist diess geschehen, so wird die Letztere der ganzen Länge nach erhitzt, und, wenn durch Wegnahme der Kohlen das andere Ende wieder erkaltet ist, ein gewogenes Chlorcalciumrohr am vordern Theil befestigt, die lufttrockne Substanz in einem Platinschiffchen am hintern Ende eingeführt, bis dicht an das Bleioxyd vorgeschoben, und dann der hinter dem Schiffchen befindliche freie, 150 Mm. lange Raum sogleich mit Kohlen umgeben. Unter fortwährendem Durchstreichen eines schwachen Kohlensäurestromes wird auch die Substanz erwärmt und allmählich zum völligen Glühen gebracht. Will man im Rückstande noch die Basen bestimmen, so muss man das Schiffchen sehr vorsichtig erwärmen, denn das Salz schmilzt erst, geräth leicht ins Kochen und entwickelt bei stärkerem Erhitzen unter Aufschäumen rothe Dämpfe. Das gleichzeitig sich bildende Salz ist anfangs fest und schmilzt erst bei noch höher gesteigerter Temperatur ebenfalls unter starkem Aufschäumen, wobei durch Uebersteigen der geschmolzenen Masse, oder durch Verspritzen leicht etwas verloren gehen kann. — Hat das ganze Rohr eine Zeit lang geglüht, so nimmt man das Chlorcalciumrohr ab, saugt einen trockenen Luftstrom hindurch und wägt, nachdem es die Temperatur der Wage angenommen hat. Das Schiffchen mit dem Rückstand wird noch heiss aus der Verbrennungsröhre in ein gewogenes trockenes Glasrohr eingeschoben, dieses sogleich luftdicht verschlossen und nach dem Erkalten gewogen. Der Rückstand wird dann in eine Platinschale gespült, zur Trockne eingedampft, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und der Ueberschuss der Säure verjagt. Hat man die schwefelsauren Salze in Wasser und etwas schwefliger Säure gelöst, so wird mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt, geglüht und gewogen, das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht, geglüht und gewogen. Vor der Fällung des Cers muss die Flüssigkeit ziemlich verdünnt werden, da sich sonst Ceroxydul und

Kali als schwefelsaures Doppelsalz niederschlägt.

Bei der ersten Wasserbestimmung konnte das Verhältniss der Basen nur relativ ermittelt werden, da durch Uebersteigen der geschmolzenen Masse im Schiffchen etwas verloren ging. Es ergab sich ein Verhältniss von $1 Ce_3O_4$ zu $2 KO$. Es wurde daher eine besondere Portion des Salzes analysirt, ohne das Wasser zu bestimmen.

Resultate der Analysen:

I. Titrirung des Ceroxyduloxyds.

1) $n = 1$, $t = 42{,}0$, $t_1 = 33{,}5$, $a = 0{,}0045014$

$$g = \frac{Ce_3O_4}{J} a(nt - t_1)$$

$$g = \frac{2127{,}4}{1588{,}8} 0{,}0045014 \times 9{,}5$$

$$g = 0{,}05726 \; Ce_3O_4.$$

gefunden: $0{,}0574 \; Ce_3O_4$.

2) $n = 1$, $t = 40{,}9$, $t_1 = 18{,}5$, $a = 0{,}0045014$

$$g = \frac{2127{,}4}{1588{,}8} 0{,}0045014 \times 22{,}5$$

$$g = 0{,}1356 \; Ce_3O_4.$$

gef.: $0{,}1368 \; Ce_3O_4$.

II. Bestimmung des Wassers und der Basen.

1) 1,1270 angewandte Substanz.
0,0469 HO — 4,185 HO.
(0,5163 geglühter Rückstand
0,2870 Ce_3O_4
0,2901 $KO,SO_3 = 0{,}1569$ KO.)

2) 0,9671 angewandte Substanz.
0,2688 Ce_3O_4 — 27,794 Ce_3O_4.
0,2722 $KO,SO_3 = 0{,}1742$ KO — 15,222 KO.
52,799 NO_5.

3) 1,0421 angewandte Substanz.
0,0440 HO — 4,223 HO.
(0,5202 geglühter Rückstand.)
0,2901 Ce_3O_4 — 27,838 Ce_3O_4.
0,2935 $KO,SO_3 = 0{,}1587$ KO — 15,232 KO.
52,707 NO_5.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2KO\\ CeO\end{matrix}\right\}3NO_5 + Ce_2O_3,3NO_5 + 3\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden. 1. u. 2.	Gefunden. 3.
NO_5	52,632	52,799	52,707
Ce_3O_4	27,647	27,794	27,838
KO	16,335	15,222	15,232
HO	4,356	4,185	4,223
NO_5	55,047	55,105	55,031
Ce_3O_4	28,915	29,008	29,065
KO	16,038	15,886	15,904

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des salpetersauren Ceroxyduloxyds gegen saures chromsaures Kali. Als ich concentrirte Lösungen von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und chromsaurem Kali zu gleichen Theilen mischte und über Chlorcalcium und Aetzkalk stellte, so blieb die dunkelbraunrothe Flüssigkeit lange Zeit syrupartig und setzte keine Krystalle ab. Ich setzte darauf etwas verdünnte Salpetersäure hinzu und liess wieder im Exsiccator stehen. Nach einiger Zeit krystallisirte ein dunkelgelbroth gefärbtes, leicht in Wasser lösliches Salz aus, in dem nur Salpetersäure, Kali und Cer nachgewiesen werden konnte. Da die Krystalle sehr schnell, sowohl an der Luft, als im Exsiccator verwitterten, und da beim Entfernen der Mutterlauge immer ein sehr grosser Theil von den Krystallen verloren ging, so war es nicht möglich, eine vollständige Analyse damit anzustellen; ich konnte nur bestimmen, in welcher Oxydationsstufe sie das Cer enthielten. Die Erwartung, dass es vielleicht als reines Oxyd darin enthalten sei, indem die freie Chromsäure oxydirend gewirkt hätte, wurde aber getäuscht, denn aus der Titrirung des mit Aetzkali gefällten Hydrats ergab sich, dass das Cer als Oxyduloxyd darin enthalten sei.

$n = 1$

$t = 38,9$ $\qquad g = \frac{2127,4}{1588,8}\ 0,0045125 \times 17,4$

$t_1 = 21,5$ $\qquad g = 0,1051\ Ce_3O_4.$

$a = 0,0045125$ $\qquad$ gefunden: $0,1057\ Ce_3O_4.$

Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Magnesia.

Dieses Salz ist es, welches bei der Darstellung von reinen Cerverbindungen erhalten wird, dort nur noch mit andern Doppelsalzen vermengt. Es besitzt eine gelbrothe Farbe, etwas heller als die des sauren chromsauren Kalis, wird an der Luft nach einiger Zeit blind und löst sich sehr leicht in Wasser. In Betreff der Krystallformen verweise ich auf die nachfolgende Abhandlung des Herrn Dr. Carius.

Bei diesem Salz, so wie beim Zinksalz wurde der Stickstoff bestimmt, und in getrennten Portionen die Basen.

Eine 350—400 Mm. lange, schwer schmelzbare Verbrennungsröhre von höchstens 8 Mm. lichtem Durchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und mit einer 100 Mm. langen Schicht von kohlensaurem Manganoxydul angefüllt. Nachdem man einen ausgeglühten Asbestpfropfen aufgesetzt hat, bringt man etwa 50 Mm. metallisches Kupfer aus feingepulvertem Kupferoxyd frisch reducirt, und dann das gepulverte, lufttrockne Salz dahinter; man schüttet dann noch 50 Mm. Kupfer auf, mengt damit die Substanz mittelst eines kupfernen Mischdrahtes so innig als möglich, spült den Draht mit etwas Kupfer ab und legt noch etwa 100 Mm. Kupfer vor. Hat man auch auf dieses einen Asbestpfropfen gesetzt, so zieht man das Verbrennungsrohr dicht am Asbest vor der Glasbläserlampe zu einer feinen dickwandigen Spitze aus, und biegt diese so, dass sie aus dem Verbrennungsofen hervorragend, bequem in eine Quecksilberwanne und in das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer eingeführt werden kann. Man erhitzt dann einen Theil des kohlensauren Manganoxyduls, bis die Luft in der Röhre durch Kohlensäure ersetzt ist, führt dann die Spitze der Röhre in das Eudiometer und fängt am vordern Ende der Röhre an, das Kupfer zum Glühen zu bringen, während nur ein ganz schwacher Kohlensäurestrom unterhalten wird. Man erhitzt nun auch vorsichtig die mit Kupfer gemengte Substanz, und entwickelt, wenn die Substanz völlig zersetzt ist, noch so lange Kohlensäure, bis fast das ganze Eudiometer mit Gas gefüllt ist.

Die Menge der Substanz darf nur so gross sein, dass der darin enthaltene Stickstoff etwa den vierten Theil des Eudiometers anfüllt, da man sonst nicht genug Kohlensäure entwickeln kann, um den Stickstoff aus der Verbrennungsröhre in das Eudiometer zu treiben. Die Erhitzung der Substanz darf nicht früher geschehen, als bis das vorgelegte Kupfer im Glühen ist. Man muss ferner im Verhältniss zum entwickelten Gase Quecksilber aus der Wanne ausschöpfen und darf die Röhre nicht zu stark erhitzen, damit dieselbe von dem unter bedeutendem Druck stehenden Gase nicht aufgeblasen wird. Eine unvollständige Zerstörung der Oxydationsstufen des Stickstoffs wird bei vorsichtigem Erhitzen völlig vermieden, da eine ausserordentlich grosse Oberfläche von glühendem Kupfer den Dämpfen dargeboten wird. Es oxydirt sich daher gewöhnlich nur das mit der Substanz gemengte Kupfer, während das vorgelegte reine Kupfer der ganzen Länge nach metallisch bleibt. Bei jedem Versuche wurde auch ausserdem das Gas auf Stickoxyd geprüft, es konnte aber keine Spur davon entdeckt werden.

Die Methode gewährt schon darum eine ausserordentliche Genauigkeit, weil ein schädlicher Raum fast vollständig vermieden wird, und ein Verlust an Stickstoff nicht möglich ist; sie hat nur den Nachtheil, dass man ziemlich kleine Mengen von Substanz anwenden muss, wodurch der kleine Fehler, der vielleicht entstehen könnte, wenn das geglühte, fein vertheilte Kupfer das Gas etwas fest zurückhält und nur schwer durch Kohlensäure auszutreiben ist, im Resultat schon einen merklichen Ausschlag giebt. Hat man es mit nicht sehr stickstoffreichen Substanzen zu thun, so verdient die Methode gewiss vor vielen andern den Vorzug.

Hat man das Eudiometer in das Gaszimmer transportirt, so wird durch wiederholtes Einführen von Kalikugeln Kohlensäure und Wasser absorbirt, und wenn das Eudiometer die Temperatur des Zimmers angenommen hat, das Niveau der Quecksilberwanne, der Stand des Quecksilbers im Eudiometer, Temperatur und Barometerstand abgelesen. Man hat gewöhnlich nicht nöthig, feuchte

Kalikugeln zur Absorption anzuwenden, da aus dem Salz so viel Wasser in das Eudiometer kommt, dass dadurch das Kali zur Absorption der Kohlensäure am geeignetsten wird, zuletzt muss eine ganz harte Kalikugel angewendet werden, da das Gas in trocknem Zustande gemessen wird.

Zur Berechnung des Gewichts der Salpetersäure aus dem Volumen des Stickstoffs muss das Eudiometer zuvor genau calibrirt sein; es geschieht diess nach der in Bunsen's gasometrischen Methoden angegebenen Weise*). Der Gehalt eines corrigirten Theilstrichs in Cubikcentimetern berechnet sich nach der dort angegebenen Formel:

$$c = \frac{g(1 + 0{,}0001815\, t)}{13{,}596\, V}$$

Das Gewicht der Salpetersäure, die als Stickstoff einen corrigirten Theilstrich des Eudiometers einnimmt, berechnet sich nach der Formel:

$$s = \frac{NO_5 .\, 0{,}97134\, c}{N .\, 773}$$

Und endlich berechnet sich das Gewicht der Salpetersäure, die dem abgelesenen Volumen des auf 0° und 760 Mm. Druck berechneten Stickstoffs entspricht, nach der Formel:

$$G = \frac{(v + m)(b - b_1)s}{760(1 + 0{,}00366\, t)}$$

wenn v das aus der Calibrirungstabelle abgelesene corrigirte Volumen Stickstoff, m den Fehler des Meniscus, b den Barometerstand, b_1 die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer, t die Temperatur und s den oben bezeichneten Werth ausdrückt. Zur Bestimmung der Basen wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt, in der Wärme mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; im Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak niedergeschlagen.

---

*) Gasometrische Methoden von R. Bunsen, p. 36.

Resultate der Analysen:

I. Titrirung des Ceroxyduloxyds.

1) $n = 1$ $\quad g = \frac{2127,4}{1588,8}\ 0,0048615 \times 17,9$

$t = 35,6$

$t_1 = 17,7$ $\quad g = 0,1165\ Ce_3O_4$.

$a = 0,0048615$ gefunden: $0,1186\ Ce_3O_4$.

2) $n = 1$ $\quad g = \frac{2127,4}{1588,8}\ 0,0048615 \times 25,6$

$t = 34,9$

$t_1 = 9,3$ $\quad g = 0,1666\ Ce_3O_4$.

$a = 0,0048615$ gefunden: $0,1684\ Ce_3O_4$.

II. Stickstoffbestimmung.

0,3376 angewandte Substanz.

$v = 197,6 \quad m = 0,4 \quad b = 759,5 \quad b_1 = 425,9$

$t = 4,4 \quad s = 0,0018682.$

$G = 0,1598\ NO_5$ $\qquad 47,35\ NO_5$.

II. Bestimmung der Basen.

1) 0,6721 angewandte Substanz.

0,1124 $2MgO, PO_5 = 0,0412$ MgO $\qquad$ 6,12 MgO.

0,1729 Ce_3O_4 $\qquad$ 25,75 Ce_3O_4.

2) 0,7883 angewandte Substanz.

0,1341 $2MgO, PO_5 = 0,0491$ MgO $\qquad$ 6,23 MgO.

0,2008 Ce_3O_4 $\qquad$ 25,47 Ce_3O_4.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2MgO\\CeO\end{matrix}\right\} 3NO_5 + Ce_2O_3, 3NO_5 + 16\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
NO_5	47,76	47,35	47,35
MgO	6,18	6,12	6,23
Ce_3O_4	25,19	25,75	25,47
HO	20,87	20,78	20,95
NO_5	60,65	59,77	59,89
MgO	7,49	7,74	7,88
Ce_3O_4	31,86	32,49	32,23

Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Zinkoxyd

Dieses Doppelsalz besitzt alle Eigenschaften des Magnesiasalzes, nur ist seine Farbe etwas dunkler.

Zur Bestimmung der Basen wurde das Salz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt, in der Siedhitze mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, in Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelzink wurde abfiltrirt in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, dass kohlensaure Zinkoxyd geglüht und gewogen; im Filtrat das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, das oxalsaure Salz abfiltrirt, geglüht und gewogen.

Resultate der Analysen:

I. Titrirung des Ceroxyduloxyds.

1) $n = 1$
$t = 38,7$ $\qquad g = \frac{2127,4}{1588,8}\, 0,0045125 \times 31,4$
$t_1 = 7,3$ $\qquad g = 0,1897\ Ce_3O_4.$
$a = 0,0045125$ gefunden: $0,1905\ Ce_3O_4.$

2) $n = 1$
$t = 37,9$ $\qquad g = \frac{2127,4}{1588,8}\, 0,0045125 \times 25,3$
$t_1 = 12,6$ $\qquad g = 0,1529\ Ce_3O_4.$
$a = 0,0045125$ gefunden: $0,1531\ Ce_3O_4.$

II. Stickstoffbestimmung.

0,3397 angewandte Substanz.

$v = 193,0 \quad m = 0,4 \quad b = 755,0 \quad b_1 = 429,1$

$t = 15,6 \quad s = 0,0018682.$

$G = 0,1466 NO_5 \qquad 43,16\ NO_5.$

III. Bestimmung der Basen.

1) 0,6642 angewandte Substanz.
0,0750 ZnO — 11,29 ZnO.
0,1537 Ce_3O_4 — 23,14 Ce_3O_4.

2) 0,6488 angewandte Substanz.
0,0729 ZnO — 11.24 ZnO.
0,1521 Ce_3O_4 — 23,44 Ce_3O_4.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2ZnO\\CeO\end{matrix}\right\} 3NO_5 + Ce_2O_3, 3NO_5 + 18\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
NO_5	43,94	43,16	43,16
ZnO	10,99	11,29	11,24
Ce_3O_4	23,09	23,14	23,44
HO	21,98	22,41	22,16
NO_5	56,33	55,62	55,44
ZnO	14,09	14,56	14,44
Ce_3O_4	29,58	29,82	30,12

Salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Nickeloxydul.

Mischt man zu gleichen Theilen concentrirte Lösungen von salpetersaurem Ceroxyduloxyd und salpetersaurem Nickeloxydul, so scheidet sich beim Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk nach einiger Zeit ein Doppelsalz in schön ausgebildeten, glänzenden, oft ziemlich grossen grünen Krystallen aus, die sich leicht in Wasser lösen und an der Luft sehr bald feucht und blind werden; auch beim Aufbewahren im Exsiccator bleiben sie nicht immer glänzend, sondern überziehen sich zuweilen mit einer feuchten Haut. Die Analyse dieses Salzes bietet ausserordentliche Schwierigkeit dar, weil das Cer kaum vom Nickel zu trennen ist. Hat man den von der Wasserbestimmung herrührenden Rückstand so oft geglüht, bis das Gewicht constant bleibt, so spült man ihn mit verdünnter Salzsäure aus dem Schiffchen in eine Platinschale, dampft zur Trockne ein, behandelt mit concentrirter Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss derselben, löst in Wasser und etwas schwefliger Säure und versetzt hierauf mit einem grossen Ueberschuss mehrmals umkrystallisirter Weinsäure, neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak und fällt das Nickel durch Schwefelammonium. Die geringste Menge von überschüssig zugesetztem Schwefelammonium bewirkt, dass sich nach einiger Zeit, ehe sich das Schwefelnickel abgesetzt hat, auch das Cer als Oxydulhydrat gelatinös abscheidet; man muss dann die ganze Masse längere Zeit im Wasserbade digeriren, wodurch das Cer wieder gelöst wird, allerdings aber auch etwas Nickel mit in Lösung geht. Ist die Flüssigkeit nicht sehr ver-

dünnt, so scheidet sich beim Erwärmen schwefelsaures Ceroxydul krystallinisch aus, welches sich nur äusserst langsam in einer grossen Menge von Wasser wieder löst. Hat man das Schwefelnickel abfiltrirt, so neutralisirt man die schwach sauer gewordene Flüssigkeit wiederum und behandelt noch einmal ganz nach der angeführten Weise, setzt aber, ehe man das noch ausgeschiedene Schwefelnickel auf ein besonderes Filter bringt, einige Tropfen Schwefelammonium hinzu. Das Schwefelnickel wird getrocknet, in Königswasser gelöst, die Säure neutralisirt und in der Siedhitze mit Aetzkali und kohlensaurem Kali gefällt; der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit, welche sich durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium nicht mehr braun färben darf, wird zur Trockne eingedampft, die Weinsäure durch Glühen zerstört, der Rückstand gewogen. Zur Controle muss man diesen wieder mit concentrirter Schwefelsäure behandeln, in Wasser und etwas schwefliger Säure lösen, mit oxalsaurem Ammoniak fällen, das oxalsaure Ceroxydul abfiltriren, trocknen, glühen und wägen. Das Gewicht nahm hier immer gegen die vorhergehende Wägung ab, da die Weinsäure, trotzdem sie sechsmal umkrystallisirt war, doch immer noch wägbare Mengen von schwefelsaurem Kalk enthielt, der nach der Behandlung des geglühten Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zurückblieb und abfiltrirt wurde. Bei zwei Versuchen wurde die Substanz geglüht, ohne das Wasser zu bestimmen, und im Rückstande die Bestimmung der Basen wie oben vorgenommen.

Resultate der Analysen:

I. Titrirung des Ceroxyduloxyds.

1) $n = 1$ $\quad g = \frac{2127,4}{1588,8}\, 0,0045014 \times$
$t = 40,4$
$t_1 = 19,8$ $\quad g = 0,12416$ Ce_3O_4.
$a = 0,0045014$ gefunden: $0,1248$ Ce_3O_4.

2) $n = 1$ $\quad g = \frac{2127,4}{1588,8}\, 0,0045014 \times 19,1$
$t = 39,6$
$t_1 = 20,5$ $\quad g = 0,1151$ Ce_3O_4.
$a = 0,0045014$ gefunden: $0,1145$ Ce_3O_4.

II. Bestimmmung des Wassers und der Basen.

1) 0,5078 angewandte Substanz.
- 0,1360 HO — 26,782 HO.
- (0,1736 geglühter Rückstand) — 20,717 Ce_2O_4.
- 0,1052 Ce_2O_4 — 13,687 NiO.
- 0,0695 NiO — 38,814 NO_5.

2) 0,5195 angewandte Sübstanz.
- 0,1392 HO — 26,795 HO.
- (0,1783 geglühter Rückstand.)
- 0,1063 Ce_2O_4 — 20,462 Ce_2O_4.
- 0,0726 NiO — 13,975 NiO.
- 38,768 NO_5.

3) 0,6847 angewandte Substanz.
- 0,1831 HO — 26,742 HO.
- (0,2345 geglühter Rückstand.)
- 0,1398 Ce_2O_4 — 20,417 Ce_2O_4.
- 0,0948 NiO — 13,845 NiO.
- 38,996 NO_5.

4) 0,4546 angewandte Substanz.
- (0,1555 geglühter Rückstand.)
- 0,0946 Ce_2O_4 — 20,814 Ce_2O_4.
- 0,0623 NiO — 13,704 NiO.

5) 0,7008 angewandte Substanz.
- (0,2404 geglühter Rückstand.)
- 0,1446 Ce_2O_4 — 20,633 Ce_2O_4.
- 0,0965 NiO — 13,770 NiO.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2NiO\\CeO\end{matrix}\right\}3NO_5 + Ce_2O_3, 3NO_5 + NiO, HO + 24\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
NO_5	38,951	38,814	38,768	38,996	—	—
Ce_2O_4	20,460	20,717	20,462	20,417	20,814	20,633
NiO	13,540	13,687	13,975	13,845	13,704	13,770
HO	27,049	26,782	26,795	26,742	—	—
NO_5	53,393	53,012	52,957	53,231		
Ce_2O_4	28,046	28,295	27,951	27,870		
NiO	18,561	18,694	19,092	18,899		

Ich will nicht mit Bestimmtheit dem Doppelsalze diese Formel geben, weil es etwas unwahrscheinlich ist, dass in einem so schön krystallisirenden Salze ein Theil des Nickels in Gestalt von Oxydulhydrat enthalten ist, da aber aus den ziemlich gut übereinstimmenden Analysen keine andere bessere Formel berechnet werden kann, und doch einigermaassen eine Analogie zu den Formeln der übrigen Doppelsalze hervortritt, so halte ich sie für die zweckmässigste. Vielleicht konnte auch ein Theil des Nickels als Oxyd darin enthalten sein; denn erhitzt man die zur Bereitung des Salzes vermischten Lösungen von Cer und Nickel, so scheidet sich etwas Nickeloxydhydrat ab.

Es existirt übrigens auch noch ein anderes salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Nickeloxydul, in welchem die Basen im gleichen Verhältniss zu einander stehen, wie bei den übrigen Doppelsalzen. Ich erhielt dieses Salz jedoch nur zweimal in etwas geringer Menge, aber immer noch zu wenig, als dass ich eine vollständige Analyse damit hätte ausführen können. Als ich nämlich den ersten Probeversuch anstellte, ob Nickeloxydul mit Ceroxyduloxyd ein salpetersaures Doppelsalz gäbe, mischte ich zwei Theile einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd mit einem Theile einer gleichfalls concentrirten salpetersauren Nickeloxydullösung zusammen; es krystallisirte darauf ein braungelbes Salz, mit einem Stich ins Olivengrün, in undeutlicher Form aus. Die ganze erhaltene Menge wurde zur Prüfung benutzt, ob es ein wirkliches Doppelsalz sei. Ich versuchte darauf eine grössere Menge darzustellen, und verdoppelte nur die Menge des salpetersauren Nickeloxyduls, weil ich bemerkt hatte, dass die Mutterlauge fast nur aus salpetersaurem Ceroxyduloxyd bestand. Ich erhielt jedoch hierbei nur das oben beschriebene grüne Salz. Ich vermehrte deshalb bei einer neuen Darstellung wieder die Menge des Cers, und erhielt auch wirklich das braune Salz, jedoch vermengt mit Krystallen des grünen Salzes. Ich las die braunen Krystalle sorgfältig aus, um wenigstens die Oxydationsstufe des Cers und das Verhältniss der Basen bestimmen zu können, und versuchte auch noch mehrmals

grössere Mengen davon darzustellen; ich mochte indessen Cer und Nickel in den verschiedensten Verhältnissen anwenden, immer erhielt ich das grüne Salz, und nur zuweilen äusserst geringe Mengen des braunen, wenn ich die Mutterlauge von den grünen Krystallen weggenommen hatte und von Neuem zur Krystallisation brachte.

Ich gebe hier das Resultat der Titrirung und Bestimmung der im Kölbchen zurückgebliebenen Basen, die auf gleiche Weise wie beim grünen Salze ausgeführt wurden:

$n = 1$

$t = 41{,}6$

$t_1 = 27{,}6$

$a = 0{,}0045014$

$$g = \frac{2127{,}4}{1588{,}8}\, 0{,}0045014 \times 14{,}0$$

$g = 0{,}0844$ Ce_3O_4.

gefunden: $0{,}0854$ Ce_3O_4.

$0{,}0379$ NiO.

Es ist dieses Verhältniss fast genau das von 1 Aequivalent Ceroxyduloxyd auf 2 Aequivalente Nickeloxydul.

Schliesslich will ich noch die Beobachtungen kurz anführen, die ich gemacht habe, als ich von noch mehreren salpetersauren Salzen Doppelsalze darzustellen suchte. Bringt man eine nicht zu concentrirte Lösung von *salpetersaurem Natron* mit dem gleichen Theil einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd über Chlorcalcium und Aetzkalk, so krystallisirt nach einiger Zeit nur salpetersaures Natron aus; entfernt man diess von der Mutterlauge, und bringt sie wieder zur Krystallisation, so bildet sich in äusserst feinen büschelförmig gruppirten Nadeln von gelbrother Farbe ein Doppelsalz, durchwachsen mit Krystallen von salpetersaurem Natron. Hat man das Doppelsalz so gut als möglich von den andern Krystallen getrennt, und will man es aus der klaren wässrigen Lösung noch einmal umkrystallisiren, so erhält man wieder nur reines salpetersaures Natron; das Cer bleibt in der Mutterlauge. Dieselbe Trennung zeigt sich auch schon, wenn man die Krystalle des Doppelsalzes an der Luft stehen lässt; sie zerfliessen sehr schnell, und es krystallisirt salpetersaures Natron allein aus, wenn man die zer-

flossene Masse wieder über Chlorcalcium und Aetzkalk bringt.

Beim Zusammenbringen einer mässig concentrirten Lösung von *salpetersaurem Kalk* mit dem gleichen Theil einer concentrirten salpetersauren Ceroxyduloxydlösung bildet sich allmählich eine syrupartige gelbrothe Masse, die fast wie Harz sich in Fäden ziehen lässt, die aber auch nach langer Zeit keine Krystalle absetzt.

Salpetersaurer Baryt wird auch aus ziemlich verdünnter Lösung durch die freie Salpetersäure, welche in der Cerlösung enthalten ist, wieder ausgefällt.

Salpetersaures Eisenoxyd giebt mit salpetersaurem Ceroxyduloxyd eine dunkel gelbrothe syrupartige Flüssigkeit, die auch nach wochenlangem Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk nicht krystallisirt.

Salpetersaures Chromoxyd wird durch salpetersaures Ceroxyduloxyd sogleich in Chromsäure umgewandelt.

Salpetersaures Kobaltoxydul setzt, wenn man es in concentrirter Lösung mit salpetersaurem Ceroxyduloxyd zusammenbringt, schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen dunkelbraunes Kobaltoxydhydrat ab. Die anfänglich gelbrothe Flüssigkeit wird dunkel carminroth. Aus einer verdünnten Kobaltlösung scheidet salpetersaures Ceroxyduloxyd selbst beim Kochen keinen Niederschlag ab, die Flüssigkeit färbt sich aber gleichfalls carminroth, welche Färbung beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Salpetersaures Manganoxydul wird aus concentrirter wie aus verdünnter Lösung, in der Kälte wie in der Wärme, selbst aus saurer Lösung durch salpetersaures Ceroxyduloxyd als Manganhyperoxydhydrat niedergeschlagen. Diese Fällung findet auch aus den Lösungen aller Manganoxydulsalze selbst bei der äussersten Verdünnung statt.

Als ich in ein ziemlich grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas erst einen Tropfen einer schwefelsauren Manganoxydullösung und dann einen Tropfen der Cerlösung fallen liess, entstand sogleich eine Trübung, und beim Erwärmen ballte sich das Manganhyperoxydhydrat zusammen. Ich glaube, dass man dieses Verhalten sehr gut zu einer quantitativen Abscheidung des Mangans benutzen könnte.

Salpetersaures Bleioxyd wird in concentrirter Lösung durch die im salpetersauren Ceroxyduloxyd enthaltene freie Säure nach kurzer Zeit wieder niedergeschlagen.

Salpetersaures Kupferoxyd, mit salpetersaurem Ceroxyduloxyd in concentrirten Lösungen vermischt, krystallisirt nach einiger Zeit über Chlorcalcium und Aetzkalk allein aus; das Cer bleibt in der Mutterlauge.

Diess sind die Versuche, welche ich über das Verhalten des salpetersauren Ceroxyduloxyds gegen andere salpetersaure Salze angestellt habe; und ich glaube dadurch dargethan zu haben, dass die Anzahl der möglichen salpetersauren Doppelsalze des Ceroxyduloxyds nur eine ziemlich beschränkte sein kann.

Ich füge hier noch Einiges über das *jodsaure Ceroxydul* hinzu, das schon früher von Rammelsberg*) dargestellt und analysirt worden war, jedoch vor Entdeckung des Lanthans und Didyms. Es ist auffallend, dass Rammelsberg's gefundene Zahlen zufällig sowohl mit seiner, als auch mit der auf Grund des neuen Atomgewichts vom Cer (575,8) ausgeführten Berechnung so gut übereinstimmen, da, abgesehen von der Unreinheit des Materials, beim Glühen nicht Ceroxyd, sondern Ceroxyduloxyd zurückbleibt, das aber auch durch anhaltendes Glühen vor der Glasbläserlampe nicht vollständig von Jod befreit werden kann. Die zurückbleibende Menge Jod ist so gross, dass sie nicht nur qualitativ, sondern auch durch Wägung nachgewiesen werden kann. Es gaben 0,4583 jodsaures Ceroxydul 0,1216 geglühten Rückstand, in welchem eine bedeutende Menge Jod enthalten war; nach der Berechnung hätte der Rückstand nur 0,1129 wiegen dürfen.

Das jodsaure Ceroxydul wurde dargestellt durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Ceroxydul in eine, im Ueberschuss vorhandene Lösung von freier Jodsäure. Das gefällte Salz wurde mit heissem verdünnten Alkohol, der die Jodsäure aus ihrer Lösung nicht niederschlug,

*) Pogg. Ann. XLIV, 557.

durch Decantation ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Es stellt ein weisses nicht krystallinisches Pulver dar, das sich nur schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in concentrirten und verdünnten Säuren löst. Bei einer fortschreitenden Temperaturerhöhung von 100—112° bleibt das Gewicht constant, verliert aber von da an bis zu seiner völligen Zersetzung noch Wasser. Es ist merkwürdig, dass das Salz vor dem Trocknen bei Weitem löslicher in Wasser ist, namentlich wenn man die Jodsäure in eine Cerlösung einträgt. Versucht man das durch Fällen von Jodsäure mit schwefelsaurem Ceroxydul erhaltene Product mit Wasser auszuwaschen, so bleibt, auch wenn man so lange Wasser aufgiesst, dass sich mehr als die Hälfte des Salzes wieder löst, immer noch eine erhebliche Menge Schwefelsäure zurück. Ausserdem scheint sich beim Auswaschen mit Wasser auch ein basisch-jodsaures Salz zu bilden.

Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz in verdünnter warmer Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Jodsäure wurde in besondern Portionen durch Titrirung bestimmt. Man löst die Substanz in möglichst wenig heissem Wasser, fügt dann noch etwas kaltes Wasser hinzu und versetzt mit Jodkalium und Salzsäure; die Menge des ausgeschiedenen Jods wird in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Auf ein Atom Jodsäure werden sechs Atome Jod frei, und es berechnet sich der Procentgehalt der Jodsäure nach der Formel:

$$g = \frac{100\ JO_5}{A . J_6}\ a(nt - t_1).$$

Resultate der Analysen:

I. Cerbestimmung.

1) 0,4696 angewandte Substanz.		
0,1170 Ce_3O_4 = 0,1115 CeO		23,740 CeO.
2) 0,6488 angewandte Substanz.		
0,1605 Ce_3O_4 = 0,15295 CeO		23,574 CeO.
3) 0,7325 angewandte Substanz.		
0,1810 Ce_3O_4 = 0,1725 CeO		23,549 CeO.

II. Jodsäurebestimmung.

1) $A = 0,2230$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,2230.\ 9532,8}\ 0,00045125 \times 164,0$

$n = 5$

$t = 40,2$ $\quad g = 72,72\ JO_5.$

$t_1 = 37,0$

$a = 0,0045125$

2) $A = 0,1726$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,1726.\ 9532,8}\ 0,0045014 \times 127,0$

$n = 4$

$t = 39,9$ $\quad g = 72,574\ JO_5.$

$t_1 = 32,6$

$a = 0,0045014$

3) $A = 0,2018$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,2018.\ 9532,8}\ 0,0045014 \times 148,3$

$n = 4$

$t = 38,7$ $\quad g = 72,484\ JO_5.$

$t_1 = 6,5$

$a = 0,0045014$

Daraus berechnet sich die Formel:

$CeO, JO_5 + HO.$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
CeO	24,435	24,610	24,518	24,522
JO_5	75,565	75,390	75,482	75,478

Ueber das Lanthan.

Da die Wahrscheinlichkeit gegeben war, dass nach der gänzlichen Abscheidung des Cers vom Lanthan und Didym sich eine scharfe Trennungsmethode dieser beiden letztern so nahe verwandten Metalle würde auffinden lassen, und dass dann auch eine genaue Atomgewichtsbestimmung derselben vorgenommen werden könnte: so habe ich Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, die aber nicht zum gewünschten Ziele führten; denn trotz der mannigfaltigsten und ausgedehntesten Versuche, von denen einige zwar ein verschiedenes Verhalten der beiden Metalle andeuteten, konnte eine bessere Trennungsmethode des Lanthans und Didyms, als die von Mosander*) angegebene,

*) *The Lond., Edinb. and Dubl. philos. Mag. XXIII, p. 241.* — Dies. Journ. XXX, 276. — Pogg. Ann. LX, 297. — Im Auszuge: Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 210.

nicht aufgefunden werden. Dieselbe wird jedoch bedeutend schärfer, weil sich jetzt die beiden Metalle vollständig von Cer befreien lassen; sie führt ausserdem schneller zum Ziel, wenn man gewisse, weiter unten anzuführende Vorsichtsmaassregeln dabei beobachtet. Da bis jetzt noch keine Reaction bekannt ist, um kleine Mengen von Lanthan im Didym nachzuweisen, so unterliess ich es, Didymsalze darzustellen.

Nachdem Mosander sich im Jahre 1839 von der Existenz des Lanthans sicher überzeugt, bald darauf auch den sonst unzertrennlichen Begleiter desselben, das Didym darin aufgefunden hatte (wovon Berzelius sowohl an Pelouze*), als auch an Poggendorff**) Mittheilung machte, und dessen auch Th. Scheerer***) erwähnt), veröffentlichte er erst im Juli 1842 in der Versammlung scandinavischer Naturforscher zu Stockholm ausführlicher seine bis dahin angestellten Untersuchungen über die das Cer begleitenden Metalle. Er beschreibt darin unter Anderm seine Entdeckung des Didyms und dessen Trennung vom Lanthan, gestützt auf die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze. Lanthan und Didym wurden vom Cer durch Ausziehen der gemischten Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure getrennt, und die aus der Lösung gewonnenen wasserfreien schwefelsauren Salze bei einer Temperatur, die 9° nicht überstieg, in 8 Theilen Wasser gelöst, die Lösung bis auf 40° erhitzt, und das sich ausscheidende hell amethystfarbene Salz noch zehn- bis fünfzehnmal derselben Behandlung unterworfen, bis es farblos wurde. Seine Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans lagen um 580.

Nach Mosander beschäftigte sich namentlich Marignac†) mit der Darstellung von reinen Lanthan- und und Didymverbindungen, aber auch er konnte keine bessere oder schnellere Trennungsmethode als die Mo-

*) *Compt. rend. Tom. VIII. p. 356.* — Pogg. Ann. XLVI, 648.
**) Pogg. Ann. XLVII, 207.
***) Pogg. Ann. LVI, 498.
†) Dies. Journ. XLVIII, 406.

sander'sche auffinden. Seine Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans geben nahezu die Zahl 588. Choubine giebt das Atomgewicht zu 451,88 an, aber er sowohl, wie Rammelsberg, der aus dem bromsauren Lanthanoxyd*) die Zahl 554,88 berechnet, scheinen mit unreinem Material gearbeitet zu haben, da beide Zahlen gewiss zu niedrig gegriffen sind. Ebenso die von Otto angegebene Zahl 451. Die Arbeit von R. Hermann**) über das Lanthan, dessen Atomgewicht er zu 600 findet, lasse ich unberücksichtigt, da er von vorn herein die Existenz des Didyms ignorirt.

Zur Bereitung des reinen Lanthans und Didyms dient die Flüssigkeit, welche bei der Darstellung reiner Cerverbindungen nach der Fällung des basisch-schwefelsauren Ceroxyds zurückbleibt. Diese Flüssigkeit, so wie die Waschwasser werden eingedampft, wobei sich im Anfange eine bedeutende Menge des Cers wieder als basisches Salz abscheidet. Nachdem man diess von der Flüssigkeit getrennt hat, wird sie so weit eingedampft, dass der grösste Theil der überschüssigen Säure weggeht. Hierbei scheidet sich eine grosse Menge der schwefelsauren Salze krystallinisch ab, die sich nur langsam im Wasser lösen, leichter bei Zusatz von etwas Salpetersäure; zuweilen setzt sich beim Erkalten auch ein salpetersaures Doppelsalz von Lanthan, Didym und Magnesia in schönen, amethystrothen Krystallen ab. Die Lösung der Krystallmasse, so wie die Mutterlauge werden mit Oxalsäure gefällt, die oxalsauren Salze abermals mit derselben Gewichtsmenge *Magnesia alba* gemengt und längere Zeit der schwachen Rothgluth ausgesetzt. Die dunkelbraunen Oxyde werden nun mit verdünnter Salpetersäure digerirt, jedoch so, dass das braune Oxyd immer im Ueberschuss und die Flüssigkeit neutral bleibt. Es löst sich dadurch fast nur Lanthan, Didym und Magnesia, während das Cer als basisch-salpetersaures Salz in Gestalt einer schwach gelben, flockigen, voluminösen Masse zurückbleibt. Kocht man nun die abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt längere Zeit mit Magnesit, so

---

*) Pogg. Ann. LV, 65.
**) Dies. Journ. XXX, 197.

scheiden sich die letzten Spuren von Cer als basisches Salz ab, und es bleiben nur Magnesia, Lanthan und Didym in Lösung; man fällt diese durch Oxalsäure, trocknet und glüht den Niederschlag und löst abermals in verdünnter Salpetersäure. Zur Abscheidung der noch darin enthaltenen Yttererden versetzt man die Lösung mit einer heissen gesättigten Lösung von einfach-schwefelsaurem Kali, lässt die ganze Masse, in welche man einige Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali gestellt hat, einige Tage stehen, wäscht das ausgefällte Doppelsalz mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali aus und digerirt es dann längere Zeit mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron. Die dabei sich bildenden kohlensauren Salze werden mit siedendem Wasser durch Decantation ausgewaschen und in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst. Ist der Ueberschuss der Schwefelsäure verjagt, so löst man das fein gepulverte Salz unter beständigem Umrühren in sechs Theilen Wasser, während das Gefäss von aussen so abgekühlt wird, dass die Temperatur höchstens $+4^0$ beträgt. Die Lösung wird dann bis auf 35^0 erwärmt, einige Stunden bei dieser Temperatur gelassen, und dann der entstandene Niederschlag auf einem Filter, welches bei der nämlichen Temperatur erhalten wird, mit Wasser von 35^0 ausgewaschen. Es scheint, als ob sich, wenn man die Masse einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, ein Theil des mit niedergefallenen schwefelsauren Didyms wieder löse, Lanthan dagegen noch ausgefällt werde; beim Filtriren durch ein kaltes Filter und Auswaschen mit kaltem Wasser, löst sich eine zu bedeutende Menge des Niederschlags wieder auf. Derselbe wird dann wieder getrocknet und fortgesetzt auf die obige Weise behandelt, bis reines schwefelsaures Lanthan niederfällt. Wird das Product an Lanthan reicher, so muss die Menge des Wassers vermehrt, die Temperatur beim Lösen so niedrig als möglich gehalten, und darf nachher nicht auf 35^0 erhöht werden; denn schon bei einer allmählich bis 25^0 gesteigerten Temperatur scheidet sich das Lanthan in äusserst feinen, büschelförmig gruppirten Krystallnadeln aus, während die didymhaltige Flüssigkeit darüber steht; erhitzt man aber

die Lösung schnell bis auf etwa 35°, so ist der Niederschlag mehr flockig, die Flüssigkeit wird plötzlich zu einer breiartigen Masse, und der Niederschlag lässt sich nur schwierig von der anhängenden Mutterlauge durch Auswaschen trennen. Ist das Lanthan fast rein, so muss man auf einen Theil des trocknen schwefelsauren Salzes neun bis zehn Theile Wasser von 4° zur Lösung anwenden; verarbeitet man dagegen das gemischte Salz auf Didym, so kann man die Menge des Wassers nach und nach verringern, denn ein sehr didymhaltiges Salz löst sich schon in vier bis fünf Theilen Wasser von 4°, die Fällung tritt dann im Verhältniss auch erst bei höherer Temperatur ein.

Bei der Prüfung, ob das Lanthan wirklich didymfrei ist, kann man sich leicht täuschen. Glüht man nämlich das oxalsaure Salz, welches noch Spuren Didym enthält, über einer gewöhnlichen Gaslampe, so erscheint es vollkommen weiss; erhitzt man es aber in einem offenen Platintiegel über der Glasbläserlampe, so sieht man die weisse Farbe von den Rändern aus allmählich in helles Braun übergehen, und erst nach anhaltendem Glühen bei so hoher Temperatur verschwindet der innere weisse Kern, der aus kohlensaurem Salz besteht und beim Uebergiessen mit Säuren Aufbrausen zeigt.

Ich bedauere, dass mir nicht so grosse Mengen von Lanthan zu Gebote standen, als zu einer vollständig genauen Atomgewichtsbestimmung nöthig gewesen wären. Da ich nur mit geringen Mengen von Substanz arbeiten konnte, so ist nicht zu verwundern, dass meine Atomgewichtsbestimmungen nicht genau übereinstimmen; ich glaube aber, dass sie die Grenzen angeben, zwischen denen das wahre Atomgewicht des Lanthan liegt. Es scheint mir, dass Marignac, dessen Bestimmungen gewiss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt sind, der aber auch über ziemlich grosse Massen von Material verfügen konnte, doch nicht vollständig reine Substanz zu seinen Untersuchungen gehabt hat, da seine Bestimmungen Zahlen geben, die bedeutend höher sind, als die höchste aus meinen Bestimmungen. Da das Cer von den drei Metallen

wahrscheinlich das niedrigste Atomgewicht besitzt, das Didym aber sicherlich ein weit höheres als das Lanthan, mein Material aber vollkommen frei von Cer war, so glaube ich meinen Bestimmungen ein grösseres Vertrauen schenken zu dürfen. — Ich nehme hierbei die drei Zahlen aus, welche ich nach der gefundenen Zusammensetzung des salpetersauren Doppelsalzes von Lanthan und Magnesia berechnet habe, da das hierzu verwendete Lanthan von einer andern Darstellung herrührte, als das zum schwefelsauren und jodsauren Salze benutzte; und weil ich gerade bei dem aus dem Doppelsalz gewonnenen Lanthan beobachtete, wie schwer es von der Kohlensäure zu befreien ist, und dass es beim Glühen vor der Glasbläserlampe eine bräunliche Farbe annahm. Dieses Lanthan war jedenfalls nicht so rein, als das im schwefelsauren und jodsauren Salze enthaltene, das nach dem stärksten Glühen in offenem Platintiegel nur schwach gelblich erschien.

Das schwefelsaure Lanthanoxyd wurde auf die oben angegebene Art gereinigt, und setzte sich aus der wässrigen Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade in glänzend weissen, sternförmig gruppirten, sechsseitigen Nadeln von schrumpfend süssem Geschmack ab. Beim Erhitzen über 100° werden die Krystalle blind und verlieren bis zur Zersetzung Wasser: ein Verhalten, welches oxalsaures Lanthanoxyd ebenfalls zeigt. Vielleicht vertritt darin eine sehr kleine Menge Wasser die Stelle der Basis und wird desshalb bis zur eintretenden Zersetzung zurückgehalten.

Zur Analyse wurde das Salz fein gepulvert, bei 100° getrocknet, in Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Lanthanoxyd abfiltrirt, im angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niedergeschlagen, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, geglüht, mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure ausgezogen, wieder getrocknet, geglüht und gewogen.

1) 0,9663 angewandte Substanz.
0,5157 LaO.
1,1093 $BaO, SO_3 = 0,38124\ SO_3$.
Atomgewicht des Lanthans: 576,3.

2) 0,6226 angewandte Substanz.
0,3323 LaO.
0,7123 $BaO, SO_3 = 0,2428$ SO_3.
Atomgewicht des Lanthans: 578,7.
3) 0,8669 angewandte Substanz.
0,4626 LaO.
0,9869 $BaO, SO_3 = 0,3392$ SO_3.
Atomgewicht des Lanthans: 581,9.
Mittel der drei Bestimmungen: 580,0.

Jodsaures Lanthanoxyd.

Zur Controle der Atomgewichtsbestimmungen mit dem schwefelsauren Lanthanoxyd sollten einige Bestimmungen mit dem jodsauren Salze dienen; und in der That ergab sich als Mittel aus drei Versuchen die gleiche Zahl.

Das jodsaure Salz wurde dargestellt durch Eintragen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd in eine nicht zu concentrirte Lösung von freier Jodsäure. Das jodsaure Lanthanoxyd, auf dem Wasserbad getrocknet, stellt ein nicht krystallinisches Pulver dar, das sich nur schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löst, sehr leicht in warmer verdünnter oder concentrirter Salzsäure. Dampft man die wässrige Lösung des Salzes zur Trockne ein, so setzt es sich in weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen ab. Beim Erhitzen über 110° verliert es fortgesetzt Wasser, färbt sich röthlich und entwickelt dann Jod und Sauerstoff, lässt sich aber durch anhaltendes Glühen nicht in völlig jodfreies Oxyd umwandeln.

Die Analysen wurden auf gleiche Weise wie beim jodsauren Ceroxydul ausgeführt.

I. Lanthanoxyd.

1)	0,7295 angewandte Substanz.	
	0,1711 LaO.	23,454 LaO.
2)	0,8224 angewandte Substanz.	
	0,1925 LaO	23,419 LaO.
3)	0,7410 angewandte Substanz.	
	0,1741 LaO	23,468 LaO

II. Jodsäurebestimmung.

1) $A = 0,2078$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,2078.\ 9532,8}$ $0,0045014 \times 151,1$

$a = 0,0045014$

$n = 5$ $\quad g = 71,720\ JO_5$.

$t = 35,2$

$t_1 = 24,9$

2) $A = 0,2180$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,2180.\ 9532,8}$ $0,0045014 \times 159,3$

$a = 0,0045014$

$n = 4$ $\quad g = 72,075\ JO_5$.

$t = 42,5$

$t_1 = 10,7$

3) $A = 0,2056$ $\quad g = \frac{100.\ 2088,8}{0,2056.\ 9532,8}$ $0,0051066 \times 132,9$

$a = 0,0051066$

$n = 4$ $\quad g = 72,329\ JO_5$.

$t = 39,9$

$t_1 = 26,7$

Daraus berechnet sich die Formel:

$$LaO, JO_5 + HO.$$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
LaO	24,558	24,643	24,524	24,498
JO_5	75,442	75,357	75,476	75,502

Atomgewicht des Lanthans für:

1) 583,1
2) 578,7
3) 577,8

Mittel der drei Bestimmungen: **580,2.**

Salpetersaures Doppelsalz von Lanthanoxyd und Magnesia.

Das bei der Bereitung der reinen Ceritoxyde sich zuweilen in grossen Krystallen ausscheidende salpetersaure Doppelsalz von Lanthan, Didym und Magnesia liess hoffen, dass auch das reine Lanthan mit der Magnesia ein gut krystallisirendes salpetersaures Doppelsalz geben würde, während das salpetersaure Lanthanoxyd für sich zu schwer krystallisirt und dann wieder zu leicht zerfliesst, als dass es in einem zur Analyse tauglichen Zustande zu erhalten wäre.

Löst man äquivalente Mengen von Lanthanoxyd und Magnesia in verdünnter Salpetersäure, ohne einen Säure-

überschuss anzuwenden, und lässt man die gemischten Lösungen an einem kalten Orte über Schwefelsäure stehen, so setzen sich nach längerer Zeit sehr schön ausgebildete, öfters ziemlich grosse, glänzend weisse Krystalle ab, die leicht löslich in Wasser sind, einen schrumpfend süssen Geschmack besitzen, und erst nach langer Zeit in feuchter Luft zerfliessen. Das Salz kann nicht in wasserfreien Zustand übergeführt werden, ohne sich zu zersetzen. Da die von der Wasserbestimmung im Schiffchen zurückbleibenden kohlensauren Salze nicht gut ohne einigen Verlust der leichten Substanz vor der Glasbläserlampe, sondern nur über einer gewöhnlichen Flamme erhitzt werden können, so findet gewöhnlich beim Lösen in Salpetersäure Aufbrausen statt, und es ergiebt sich daher aus dem Gewicht der getrennten Basen ein Verlust im Vergleich zum Gesammtgewicht. Es wurden daher zwei Portionen der Substanz gleich im Platintiegel erhitzt, vor der Glasbläserlampe geglüht, und dann der Rückstand ebenfalls, wie der von der Wasserbestimmung herrührende, in Salpetersäure gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das oxalsaure Lanthanoxyd abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, in einen Platintiegel gespült, geglüht und gewogen.

1) 0,5327 angewandte Suhstanz.

0,1569 HO	29,64 HO.
(0,1572 geglühter Rückstand.)	
0,0417 MgO	7,83 MgO.
0,1131 LaO	21,23 LaO.
	41,30 NO_5.

Atomgewicht des Lanthan: 591,3.

2) 0,5931 angewandte Substanz.

0,1734 HO	29,23 HO.
(0,1740 geglühter Rückstanz.)	
0,0467 MgO	7,84 MgO.
0,1262 LaO	21,28 LaO.
	41,65 NO_5.

Atomgewicht des Lanthans: 588,0.

3) 0,5662 angewandte Substanz.

0,1647	HO	29,10	HO.
(0,1665	geglühter Rückstand.)		
0,0442	MgO	7,81	MgO.
0,1197	LaO	21,14	LaO.
		41,95	NO_5.

Atomgewicht des Lanthans: 579,9.

4) 0,3757 angewandte Substanz.

(0,1089	geglühter Rückstand.)		
0,0297	MgO	7,43	MgO.
0,0813	LaO	21,64	LaO.

5) 0,3263 angewandte Substanz.

(0,0945	geglühter Rückstand.		
0,0256	MgO	7,85	MgO.
0,0693	LaO	21,24	LaO.

Nimmt man als Atomgewicht des Lanthans das Mittel der sechs ersten Bestimmungen (580,1) an, so erhält man die Formel:

$$\left.\begin{matrix}MgO\\LaO\end{matrix}\right\}2NO_5 + 8\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
HO	28,30	29,64	29,23	29,10	—	—
NO_5	42,45	41,30	41 65	41,95	—	—
LaO	21,39	21,23	21,28	21,14	21,64	21,24
MgO	7,86	7,83	7,84	7,81	7,43	7,85
NO_5	59,21	58,70	58,85	59,17		
LaO	29,82	30,17	30,07	29,82		
MgO	10,97	11,13	11,08	11,01		

Krystallographische Notiz.

Von Dr. L. Carius.

Die Verbindungen des Cers und Lanthans sind bis jetzt nur selten in reinem Zustande und in deutlich bestimmbaren Krystallen erhalten worden. Es bot daher einiges Interesse, zwei von Herrn Dr. Holzmann dargestellte, und in der vorhergehenden Abhandlung be-

schriebene Salze, welche in gut ausgebildeten Krystallen erhalten waren, auf ihre Form zu prüfen, zu welchem Zwecke ich die im Nachstehenden angegebenen Messungen ausgeführt habe.

Die Zusammensetzung der einen der beiden Verbindungen wird nach Holzmann repräsentirt durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}2NiO\\CeO\end{matrix}\right\}3NO_5 + C_2O_3, 3NO_5 + NiO, HO + 24 \text{ aq.}$$

Bei einiger Grösse besitzen die rhomboëdrischen Krystalle dieser Verbindung stets tafelförmigen Habitus; die beobachteten Formen sind auf Taf. II. Fig. 1, 2 und 3 gezeichnet. Fig. 4 giebt ein Bild der am vollkommensten ausgebildeten Krystalle, welche Form indess nur an Individuen bis zur Grösse einer Linse beobachtet wurde.

Zwillinge und Verwachsungen von drei verschiedenen Individuen kommen besonders bei kleinen Krystallen oft vor, und zwar scheint es, als sei die Zusammensetzungsfläche eine Parallelfläche von ∞ R.

Die Messung der Krystalle wurde dadurch sehr erschwert, dass die Flächen sehr unvollkommen spiegelten; ferner wurde durch die grosse Zerfliesslichkeit des Salzes eine Abrundung der Kanten selbst während der Messung bewirkt, so dass eine genaue Einstellung unmöglich, und erst nach wiederholten Versuchen einigermaassen übereinstimmende Messungen erzielt werden konnten.

Gemessen wurden an einem kleinen Krystalle von der Form Fig. 4 die vier Winkel: $-2R:R, R:oR, oR:-2R$ und $-2R:R$. Die Resultate der Messungen sind in Folgendem gegeben, wobei ε und ε_1 die Complemente der Winkel $R:oR$ und $oR:-2R$, δ und δ_1 aber die Complemente der Winkel $-2R:R$ und $R:-2R$ bedeuten.

40° 30′	59° 58′	79° 16′	79° 6′
40° 52′	60° 2′	79° 30′	79° 12′
40° 5′	60° 3′	79° 20′	78° 48′
40° 34′	60° 22′	78° 58′	78° 22′
41° 5′	60° 16′	δ = 79° 16′	δ_1 = 78° 52′
40° 30′	59° 49′		
ε = 40° 36′	ε_1 = 60° 5′		

Da an den kleinen Krystallen, die allein hinreichend ebene Flächen besitzen, keine ursprünglichen Kanten gemessen werden konnten, so musste die Berechnung mit Hülfe der oben gegebenen Resultate geschehen, wozu sich am besten die Complemente ε und ε_1 eignen. Da diese Complemente gleich sind dem halben Mittelkantenwinkel der dem betreffenden Rhomboëder correspondirenden Pyramide, so findet man:

$$ma = \frac{\sqrt{3}}{2} tg.\ \varepsilon.$$

Man erhält aus ε für die Hauptaxe: $ma = \mathbf{0{,}7423}$, aus $\varepsilon_1 : ma = \mathbf{1{,}5050}$, welche Zahlen sich nahe wie **1 : 2** verhalten; ferner ergiebt sich aus den mitgetheilten Messungen, dass die beiden Complemente δ und δ_1 gleich sind, ihre Mittelzahl beträgt 79° 4', und die beiden Winkel selbst daher 100° 56'; ebenso gross müsste die Summe der beiden Complemente ε und ε_1 sein, wenn die Krystalle wirklich die genannte Combination wären.

Die Flächen des stumpfern Rhombëders herrschen fast stets vor, wesshalb ich dasselbe als Grundrhomboëder nehme; dann ist das zweite Rhomboëder: $-2R$. Da indessen an den zur Messung benutzten Individuen die Flächen $-2R$ die ebensten waren, und daher auch für $-2R : 0R$ die am besten übereinstimmenden Werthe erhalten wurden, so habe ich diese bei den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt; dabei bedeutet: α und α' die Polkanten- und β und β' die Mittelkanten-Winkel von R und 2R.

$$a : 1 = 0{,}7525 : 1$$

$\alpha = 110^\circ\ 46'$	$\alpha' = 82^\circ\ 43'$
$\beta = 69^\circ\ 14'$	$\beta' = 97^\circ\ 17'$
$R : 0R = 139^\circ\ 1'$	$-2R : 0R = 119^\circ\ 55'$

Die Zusammensetzung der zweiten Verbindung ist wiedergegeben durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}LaO\\MgO\end{matrix}\right\} 2NO_5 + 8O9.$$

Die Krystalle dieses Salzes, Taf. II. Fig. 5, 6 und 7, sind Combinationen eines stumpfen Rhomboëders mit dem Pinakoide, an denen sich ausserdem fast stets noch die

kleinen Flächen *a* finden, welche einem schärfern Rhomboëder in verwendeter Stellung angehören, aber stets so klein gefunden wurden, dass sie keine Messung gestatteten. Zuweilen findet man kleine Individuen von der Form Fig. 5, welche bei grösseren Krystallen gar nicht beobachtet wurde; diese zeigen sich vielmehr stets wie Fig. 6, und sehr häufig sind Zwillinge wie Fig. 7. In diesen Zwillingen scheint das eine Individuum gegen das andere um 90° gedreht zu sein.

Die Krystalle sind zerfliesslich, jedoch nicht in so hohem Grade, wie die zuerst beschriebenen, ausserdem sind ihre Flächen weniger gewölbt, und spiegeln etwas besser, so dass hier eine genauere Messung erzielt werden konnte. Gemessen wurden an einem Krystall von der Form Fig. 6 die 3 Polkantenwinkel α des Rhomboëders und an einem andern Krystall der Winkel R:oR, dessen Complement im Nachstehenden als ε bezeichnet ist.

70° 18′ 0″	70° 20′ 30″	70° 24′ 30″
70° 36′ 0″	70° 35′ 30″	70° 15′ 30″
70° 24′ 30″	70° 22′ 0″	70° 8′ 0″
70° 41′ 30″	70° 26′ 0″	70° 16′ 0″
70° 28′ 0″		
70° 32′ 0″		
70° 30′ 0″		

Das Mittel dieser drei Messungen ist 70° 24′, und daher der Winkel $\alpha = 109° 36'$.

41° 45″
41° 40″
41° 55″
42° 6″
41° 44″
41° 55″
42° 3′
42° 2′
41° 42″
ε = 41° 52′ 27″

Berechnet man die Hauptaxe des Rhomboëders aus dem Winkel α, so folgt: a = 0,7724, aus ε dagegen: a = 0,7763 in genügender Uebereinstimmung; berechnet man ferner aus α den Winkel R:oR, so erhält man 138° 16′ 15″,

während die directe Messung 138° 7′ 33″ ergab. Da die Messung der Winkel α wohl am meisten Vertrauen verdient, so ist dieselbe den folgenden Werthen zu Grunde gelegt:

$$a:1 = 0{,}7724:1$$
$$\alpha = 109^\circ\ 36'\ 0''$$
$$\beta = 70^\circ\ 24'\ 0''$$
$$R:oR = 138^\circ\ 16'\ 15''$$

Die Untersuchung des Herrn Dr. Holzmann hat, wie die obigen Formeln zeigen, keine Analogie in der Zusammensetzung der beiden Salze ergeben, und sie können daher trotz der geringen Winkeldifferenz ihrer Rhomboëder nicht als isomorph betrachtet werden.

Heidelberg, den 2. November 1858.

XXXV.
Ueber Siliciumwasserstoffgas.

Das Material zur Darstellung des brennbaren Kieselwasserstoffs bereitet man nach Wöhler auf folgende Art (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII.*, 112) am vortheilhaftesten:

40 Th. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Th. scharf getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 Th. geschmolzenes Chlornatrium, in heisser Reibschale fein gerieben und innig gemischt, werden in einem angewärmten Glasgefäss mit 20 Th. Natrium möglichst gut durcheinandergeschüttelt und dann in einen glühenden hessischen Tiegel eingetragen. Wenn das prasselnde Geräusch der eingetretenen Reaction vorüber ist, lässt man den Tiegel erkalten und zerschlägt ihn. Die mit eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen gefüllte grauschwarze Masse ist das gewünschte Material. Statt des Fluorkieselnatriums kann auch ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas und statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Natrium-Magnesium-Chlorür dienen.

Um Kieselwasserstoff zu entwickeln, wird die gröblich zerstossene Masse in einer zweihalsigen Flasche

mittelst concentrirter Salzsäure zerlegt und zwar so, dass die ganze Flasche sammt ihrem kurzen aber weiten Entbindungsrohr unter das Wasser einer pneumatischen Wanne getaucht ist, während der lange Trichter, durch welchen die Salzsäure aufgegossen wird, allein herausragt. Alles Wasser zu dieser Operation muss ausgekocht sein, sonst verliert das Gas nach kurzer Zeit seine Selbstentzündlichkeit.

Die Zersetzung durch Säure ist von so lebhafter Gasentwickelung begleitet, dass ein starker Schaum in die Glasglocke mit übergerissen wird. Hat sich dieser abgesetzt, so lässt sich das Gas völlig klar in andere Gefässe überfüllen, und die ersten Explosionen, die bei Entzündung in den lufthaltigen Trockenröhren entstehen, sind gefahrlos.

Die frühern Beobachtungen über die Eigenschaften des Kieselwasserstoffs sind durch neue bestätigt: jede Gasblase entzündet sich an der Luft mit Explosion und weisser Flamme, indem die sich bildende Kieselsäure ringförmige Nebel bildet, welche zerrissen in weissen Fäden und Flocken umherfliegen. Verbrennt das Gas in engem Cylinder, so beschlägt sich dessen Wand mit braunem amorphen Silicium: dasselbe geschieht, wenn das Gas durch ein schwach glühendes Glasrohr, oder seine Flamme gegen eine Porcellanschale geleitet wird. Mit Stickoxydul und Stickoxyd verändert es sich nicht, eben so wenig mit Aetzalkalien.

Das Gas enthält noch eine beträchtliche Menge freien Wasserstoffs beigemengt, und darum ist seine stöchiometrische Zusammensetzung noch unbekannt. Aber das hat sich, wie durch frühere, so durch neue Versuche wieder bestätigt, dass das über Quecksilber durch Glühen zersetzte Gas eine Volumvermehrung von 100 auf 111 — 112 erfuhr.

Das Gas fällt die Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür, nicht die von Platinchlorid und Bleizucker, wenn man das über der Salzlösung aufgefangene Gas damit schüttelt. Dabei tritt nach vollendeter Reaction im Kupfer-

salz Volumvermehrung des Gases ein, bei den andern Salzen nicht.

In der Kupferlösung scheidet sich eine kupferfarbene Schicht von Kieselkupfer aus, die an der Luft schnell zu citronengelbem kieselsauren Kupferoxydul sich oxydirt, mit verdünnter Salpetersäure unter Kupferabscheidung sogleich sich zersetzt, in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Siliciumoxyd und in Kalilauge unter Wasserstoffentbindung und Abscheidung reinen Kupfers sich löst. Da auch Ammoniak mit der Substanz Wasserstoff entwickelt, so muss sie Siliciumoxyd beigemengt enthalten.

Im Silbersalz wird neben metallischem Silber höchst wahrscheinlich Kieselsilber als schwarze Masse gefällt und im Palladiumsalz scheidet sich schwargraues kieselfreies Palladium aus.

Wenn die oben erwähnte Masse zur Bereitung des Materials einer Temperatur des schmelzenden Roheisens ausgesetzt wird, so erhält man dunkeleisenschwarze, spröde und krystallinische Metallkörner, welche zufolge ihrer Reactionen aus Silicium und zwei Verbindungen desselben mit Magnesium bestehen, von denen die eine mit Salzsäure, Kieselwasserstoff, die andere Siliciumoxyd und Wasserstoffgas bildet.

Bei einer Schmelzung wurden eine Anzahl kleiner schwarzer Metallkugeln gebildet, die selbstentzündliches Gas entwickelten und nur Siliciumoxyd hinterliessen. Die Analyse ergab, dass wenn man den Gewichtsverlust als Silicium betrachtet, die Legirung aus

52,9 Magnesium
47,1 Silicium

bestand, entsprechend der Formel Mg_2Si.

XXXVI.
Ueber Natriumselenantimoniat.

Um den Isomorphismus des Selens mit dem Schwefel auch in Verbindung mit Antimon und Natrium nachzu-

weisen, hat G. Hofacker (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII.*, 6.) die dem Schlippe'schen Salz correspondirende Selenverbindung dargestellt.

Es wurde zuerst durch directes Zusammenschmelzen die Verbindung $SbSe_3$ als bleigraue Masse mit faserigem krystallinischen Bruch wie Grauspiessglanzerz erhalten. 1 Aeq. derselben wurde mit 3 Aeq. $\dot{Na}\ddot{C}$, 3 Aeq. Se und der entsprechenden Menge Kohlenpulver in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und die ausgegossene und gepulverte Masse in ausgekochtem Wasser mit noch 2 Aeq. Se bis zur Lösung des letztern gekocht. Das Salz ist so leicht zersetzbar durch die Luft, dass diese sorgfältigst abgehalten werden muss und so schwer aus Wasser krystallisirbar, dass man am zweckmässigsten die wässerige Lösung mit Alkohol überschüttet oder vermischt. Im erstern Falle bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, im letztern schlägt sich ein krystallinisches orangegelbes Pulver nieder.

Die orangegelbe Farbe der durchsichtigen Tetraëder, ging an der Luft schnell ins Hyazinthrothe über und bald zeigte sich ein graues Pulver auf der Oberfläche, eben so verhielt sich das gelbe krystallinische Pulver.

Die Krystalle schmolzen beim Erhitzen, wurden dann braun und grau und zerfielen endlich, indem Selen sich verflüchtigte. Letzteres geschah auch beim Erhitzen in einem von Wasser und Kohlensäure freiem Luftstrom ehe alles Wasser entfernt war. In 2 Th. Wasser von 12° lösen sich die Krystalle und selbst in einem verschlossenen Gefäss scheidet die Lösung ein graues blättriges Pulver aus, während die klare Flüssigkeit selenigsaures Natron enthält. Bei Zusatz von Säuren lässt die Lösung ein braunes Pulver fallen, Selenwasserstoff entwickelt sich und rothes Selen scheidet sich aus.

Zur Analyse der Verbindung wurde nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen folgender Weg gewählt: das in luftfreiem Wasser gelöste Salz behandelte man mit gewaschenem Chlorgas und die Lösung sammt der ausgeschiedenen Antimonsäure mit Wein- und Salzsäure in

der Wärme. Dadurch wurde die Selensäure zu seleniger Säure reducirt und diese zerlegte man durch schwefligsaures Ammoniak in der Wärme. Das schwarze Selen wurde mit Wein- und Salzsäure ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Antimon und Natron wurden wie gewöhnlich ermittelt, das Krystallwasser aus dem Verlust.

Das Resultat der Analyse war in 100 Th.:

Na	10,5	10,3	Berechnet nach
Se	46,0	47,6	
Sb	17,7	17,8	$3NaSe + SbSe_5 + 18\dot{H}$.
$\dot{H}$	—	24,3	

Das *Antimonselenid* $SbSe_5$, welches der Verf. aus dieser Verbindung mittelst Salzsäure im Kochen ausfällte, musste etwas ausgeschiedenes Selen enthalten und so bestätigte es auch die Analyse. Die ausgefällte Masse war ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen Selen verlor, krystallinisch und grau wurde und in Kalilauge sich löste, aber schwer durch Wasserstoff reducirbar war.

Die Silberverbindung, erhalten durch Zersetzung des Natriumselenantimoniats mit salpetersaurem Silberoxyd, bildete ein schwarzes Pulver, welches 50,4—50,05 p. C. Silber enthielt. Die Rechnung für $3AgSe + SbSe_5$ verlangt nur 42,7 p. C. Silber.

Die Reactionen, welche die Lösung des Selenantimoniats mit andern Salzen gab, sind folgende:

einen schwarzen Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd,
„ „ „ „ schwefels. Kupferoxyd,
„ „ „ „ schwefels. Eisenoxydul,
„ „ „ „ „ Nickeloxydul,
„ „ „ „ „ Kobaltoxydul,
einen braunen „ „ „ Manganoxydul,
„ braunschwarzen „ „ essigsaurem Quecksilberoxydul,
„ „ „ „ Quecksilberchlorid,
„ rothbraunen „ „ Chlorkadmium,
„ röthlichen „ „ schwefelsaurem Zinkoxyd.

Schliesslich stellte der Verf. noch eine Verbindung mit Schwefelnatrium und Antimonsulfid dar, in welchem ein Th. Selen einen Th. Schwefel ersetzte. Auf gewöhnliche

Art aus $\dot{N}a\dddot{S}$ und $\dddot{S}b$ bereitetes $3NaS + SbS_3$ wurde mit 2 Aeq. Selen gekocht; aus der Lösung krystallisirte ein Salz ganz in der Gestalt des Schlippe'schen, welches an der Luft sich bräunte und bei 100° vollständig blos sein Wasser verlor, wenn es in kohlensäurefreier Luft erhitzt wurde. Die Lösung desselben gab mit Salzsäure einen röthlichbraunen Niederschlag, der alles Selen enthielt, welches angewendet wurde.

Die Analyse gab in 100 Th.:

Wasser	30,9	
Natrium	13,2	verbunden mit 9,1 Schwefel zu 22,3 NaS.
Antimonsulfoselenid	46,1	
	99,3	

Die Bestimmung des im Antimonsulfoselenid enthaltenen Selens und Schwefels führte der Verf. auf directe Art aus, indem er die gewogene Substanz in Wasserstoff reducirte und den Gewichtsverlust ermittelte. Er berechnet aus seinen Zahlen die Formel SbS_3Se_2, und daraus würde sich also noch deutlicher die Isomorphie des Selens mit Schwefel ergeben.

XXXVII.

Zirkonerde- und Titansäure-Verbindungen.

Ausser den bisher bekannten Zirkonerdesulfaten hat C. M. Warren (Pogg. Ann. CII, 449) noch einige andere dargestellt.

Wenn das nach Berzelius (s. Lehrbuch) bereitete sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerdesalz mit viel kaltem Wasser behandelt wird, so löst es sich fast völlig auf, aber aus der sehr verdünnten Lösung scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet aus

		Berechnet.
Zirkonerde	59,19	59,51
Schwefelsäure	21,65	21,76
Kali	2,62	2,56
Wasser	16,54	16,17

besteht. Daraus lässt sich entweder die Formel $3.(\dddot{\bar{Z}}r_4\dddot{S}_3)$ $+\dot{K}\dddot{S}+33\dot{H}$, oder wenn das schwefelsaure Kali als Beimengung betrachtet wird $\dddot{\bar{Z}}r_4\dddot{S}_3+11\dot{H}$*) berechnen. Die erstere verlangt oben beigefügte Zahlen.

Wird Zirkonerde mit dem fünffachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis geschmolzen und mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis bei niedriger Temperatur der Ueberschuss an letzterer grösstentheils verdampft ist, so löst viel kaltes Wasser von dem Rückstand ungefähr $\frac{1}{3}$ auf und aus der Lösung scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, während das Ungelöste in zusammenhängenden Bruchstücken zurückbleibt. Beide Salze hat der Verf. analysirt.

Das krystallinische Pulver lässt sich ohne Zersetzung nicht mit Wasser auswaschen und besteht zwischen Papier gepresst und bei 100° getrocknet aus $\dddot{\bar{Z}}r_4\dddot{S}_3+2\dot{K}\dddot{S}_1$ $+9\dot{H}$, in 100 Th.:

	a.	b.	Berechnet.
$\dddot{\bar{Z}}r$	45,53	43,50	44,47
$\dddot{S}$	33,86	35,65	34,16
$\dot{K}$	10,43	11,83	11,49
$\dot{H}$	10,18	9,02	9,88

Das Salz b wurde später durch Fällung verdünnter Lösung von neutraler schwefelsaurer Zirkonerde mit saurem schwefelsauren Kali gewonnen.

Der unlösliche Theil der geschmolzenen Masse, aus welcher das eben genannte Salz durch 36stündiges Auslaugen entfernt war, besteht in 100 Th. aus:

	Berechnet.	Gefunden.
$\dddot{\bar{Z}}r$	26,31	26,62
$\dddot{S}$	42,76	40,90
$\dot{K}$	21,61	20,65
$\dot{H}$	9,32	11,83

*) Der Herr Verf. hat eine eigenthümliche Art, die Formeln zu schreiben, die unrichtig ist und leicht Verwirrung herbeiführt; er schreibt nämlich die Zirkonerde $\ddot{Z}r^2$, statt, wie gewöhnlich, $\dddot{\bar{Z}}r$, demnach $4\ddot{Z}r^2 3\dddot{S}$ statt $\dddot{\bar{Z}}r_4\dddot{S}_3$. D. Red.

und führt entweder auf die Formel $\ddot{\bar{Z}}r_2\dddot{S}+3\dot{K}\dddot{S}_2+9\dot{H}$ oder $2.\ddot{\bar{Z}}r\dddot{S}_2+3\dot{K}\dddot{S}+9\dot{H}$. Die Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Zahlen zeigt, dass das Salz etwas saures schwefelsaures Kali beigemengt enthielt.

Wenn das Schmelzproduct von Titansäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und der Ueberschuss an letzterer bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht wird, so bildet sich eine krystallinische Masse, aus welcher Wasser das überschüssige saure schwefelsaure Kali auszieht. Zurück bleibt eine Menge kleiner auch in Salzsäure schwer löslicher Krystalle, die durch langes Auswaschen mit Wasser endlich zersetzt werden. Sie bestehen bei 100° getrocknet aus $\ddot{T}i\dddot{S}_2+\dot{K}\dddot{S}$

	Gefunden.	Berechnet.
$\ddot{T}i$	20,46	19,77
$\dot{K}$	20,99	22,63
$\dddot{S}$	57,79	57,60

und sind schwierig rein zu erhalten, da der Ueberschuss von Schwefelsäure und Kalisulfat nicht gut ohne Zersetzung weggewaschen werden kann. Die obigen gefundenen Zahlen sind das Mittel aus drei Analysen dreier verschiedenen Salze.

XXXVIII.
Ueber die Sulfobenzaminsäure.

Von

A. Engelhardt.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg No. 384.*)

G. B. Buckton und A. W. Hofmann*) haben unlängst die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile

*) Dies. Journ. LXVIII, 43.

untersucht und gefunden, dass die Nitrile, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, in Ammoniak und eine Säure-Gruppe zerfallen, welche entweder sich geradezu mit der Schwefelsäure copulirt, oder dabei Kohlensäure entwickelt. Im ersten Falle bilden sich dieselben gepaarten Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die, den Nitrilen entsprechenden organischen Säuren erhalten werden; im zweiten Falle, welcher die zweite Phase der Reaction ausmacht, entwickelt sich Kohlensäure und die darauf zurückbleidende organische Gruppe, copulirt sich mit der Schwefelsäure; indem eine neue Säure gebildet wird. So giebt Benzonitril beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure, eine nicht krystallinische, halbdurchsichtige Masse von glasigem Bruch, welche bei Behandlung mit kohlensaurem Baryt, Ammoniak entwickelt und die Barytsalze von Sulfo-Benzoësäure und Disulfo-Benzolsäure erzeugt. Diese Reaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_{14}H_5N + 2HO + 2H_2S_2O_8 = \underbrace{C_{14}H_6S_2O_{10}}_{\text{Sulfobenzoësäure.}} + \left.\begin{matrix} H \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S_2O_8$$

$$C_{14}H_5N + 3H_2S_2O_8 = \underbrace{C_{12}H_6S_4O_{12}}_{\text{Disulfobenzolsäure.}} + \left.\begin{matrix} H \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S_2O_8 + C_2O_4$$

Bei dieser Reaction nehmen ohne Zweifel die Elemente des Wassers Theil, auf deren Rechnung das Zerfallen des Nitrils in Ammoniak und in die Säure-Gruppe vor sich geht. Darum eben glaube ich, die Reaction müsse ganz anders erfolgen, wenn man auf Nitril mit *wasserfreier Schwefelsäure* einwirkt, und dass beim Behandeln z. B. des Benzonitrils mit wasserfreier Schwefelsäure, Amidverbindungen von Sulfobenzoësäure erhalten werden müssten. Und wirklich: als ich auf Benzonitril*), Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure einwirken liess, erhielt ich, unter anderem, eine Säure, deren Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2O_8$

*) Das Benzonitril, welches ich anwendete, war nach **Fehling's** Methode dargestellt und zwar durch Destillation von benzoësaurem Ammoniak. Es kochte bei 190°.

ist. Ich nenne diese Säure *Sufobenzaminsäure*, weil sie dieselbe Zusammensetzung hat, welche die Amid-Säure der zweibasischen Sulfobenzoësäure haben muss.

$$\text{Sulfobenzoësäure } C_{14}H_4S_2\left.\begin{matrix}O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6S_2O_{10}$$

$$\text{Deren Amidsäure } NH_2(C_{14}H_4S_2\left.\begin{matrix}O_6)\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_{14}H_7NS_2O_8.$$

Ausser dieser Säure, werden bei Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzonitril, noch andere Producte erhalten, welche ich später beschreiben werde.

Wenn wasserfreie Schwefelsäure, aus nordhäuser Schwefelsäure, in eine Vorlage überdestillirt wird, in welcher Benzonitril befindlich ist, so werden, bei der anfänglichen Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäure, die Wände der Vorlage von einem krystallinischen Körper bedeckt und nachher, bei stärkerer Destillation, verbindet sich jeder in die Vorlage fallende Tropfen von Schwefelsäure unter Zischen und heftiger Wärmeentwickelung mit dem Benzonitril, unter Bildung eines *krystallinischen Körpers.* Es ist bei dieser Operation erforderlich, dass man die Vorlage stark *abkühle* und die Destillation der Schwefelsäure nach Möglichkeit langsam leite*), weil im entgegengesetzten Falle, statt eines krystallinischen Körpers, eine amorphe, glasartige Masse in der Vorlage erhalten wird, welche bei fernerer Bearbeitung ganz andere Producte erzeugt. Es wurde so lange Schwefelsäure in die Vorlage überdestillirt, bis alles Benzonitril sich in eine krystallinische Masse verwandelt hatte.

Die in der Vorlage erhaltene krystallinische Masse wurde einige Zeit an der Luft sich selbst überlassen und dann mit kaltem Wasser behandelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, die vielleicht im Ueberschuss zum Benzonitril zugesetzt war. Der darauf zurückgebliebene krystal-

---

*) Immer habe ich *viel* nordhäuser Schwefelsäure genommen und destillirte dabei, unter gelinder Erwärmung, sehr wenig Schwefelsäure ab, um auf das Benzonitril, nach Möglichkeit, immer mit ganz *wasserfreier* Säure einzuwirken.

linische Körper wurde in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich bisweilen nadelförmige Krystalle ab (eben solche nadelförmige Krystalle scheiden sich auch aus der wässrigen Lösung ab, womit anfänglich das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril erhaltene rohe Product behandelt wurde), nach deren Entfernung aus der weingeistigen Lösung, nachdem diese mit etwas Aether verdünnt worden, beim ruhigen Stehen durchsichtige rhomboëdrische Krystalle der neuen *Sulfobenzaminsäure* abgeschieden werden. Die Mutterlauge, aus welcher diese rhomboëdrischen Krystalle sich absetzten, scheidet, beim Verdünnen mit Wasser, ölartige Tropfen ab, welche dem Geruche nach mit Benzoëäther gänzlich übereinkommen; in der Lösung aber verbleibt noch ein krystallinisches Product.

Bei einer zweiten Operation wurde das krystallinische Product, welches bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril direct erhalten war, zuerst mit kaltem Aether behandelt, um das Benzonitril zu entfernen, welches möglicherweise unzersetzt geblieben sein konnte, alsdann wurde die dabei zurückgebliebene krystallinische Masse in kochendem 70 prctg. Weingeist gelöst. Die noch warme weingeistige Lösung wurde alsdann mit etwas Wasser vermischt, wobei, ebenso wie im ersten Falle, nadelförmige Krystalle abgeschieden wurden. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle aber, nachdem dieselbe mit einem Ueberschuss von Wasser verdünnt war, setzten sich ölartige Tropfen von Benzoë-Aether ab, nach dessen Entfernung aus der Lösung, bei freiwilligem Verdampfen an der Luft, eine krystallinische Masse erhalten wurde, welche von einer dickflüssigen, syrupartigen Lösung durchdrungen war. Diese krystallinische Masse wurde zuerst mit Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, nachher in Weingeist gelöst und mit Aether vermischt, wobei nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle der Säure sich absetzten. Die Mutterlauge sowohl, als auch das Wasser, womit die krystallinische Masse gewaschen worden war, gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle

von *schwefelsaurem Ammoniak* und die syrupartige Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen mit kohlensaurem Baryt Ammoniak entwich, gab schwefelsauren Baryt und eine geringe Menge eines in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes.

Wie immerhin auch die Bearbeitung des Productes, welches bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril erhalten war, geleitet sein mochte, so ist jedenfalls die Säure, welche ich jetzt beschreibe, wenn sie überhaupt erhalten wird, ausserordentlich leicht von anderen, gleichzeitig mit ihr erhaltenen Producten, zu unterscheiden, und zwar abgesehen von ihrer sauren Reaction, durch die Form der Krystalle sowohl der Säure selbst, als auch ihres Barytsalzes.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem und wenig in kaltem Wasser, beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie leicht in Form durchsichtiger rhomboëdrischer Krystalle, bisweilen jedoch in Form von Nadeln, welche aus einem Aggregat von kleinen Rhomboëdern bestehen. Sie löst sich leicht in kochendem, schwieriger in kaltem Weingeist. Bei Zusatz von Aether zur warmen weingeistigen Lösung der Säure, scheidet sie sich nach einiger Zeit in Form durchsichtiger Rhomboëder ab. Bisweilen scheidet sich die Säure, auf Zusatz von Aether, sogleich in Nadeln ab, welche sich jedoch beim Schütteln der Flüssigkeit nach einiger Zeit von selbst in Rhomboëder verwandeln. Die Säure färbt blaues Lakmuspapier intensiv roth, und löst kohlensauren Baryt und Marmor unter Entwickelung von Kohlensäure; Zink jedoch wird nicht von ihr gelöst. Beim Erhitzen bis auf 120° C. verlieren die Krystalle der Säure nichts an Gewicht; bei starkem Glühen werden sie zersetzt, indem Benzonitril entweicht und eine kohlige Masse zurückbleibt.

Eine heisse wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Das bei dieser Behandlung zurückbleibende unlösliche Barytsalz, wurde aus einer heissen wässrigen Lösung durch Abkühlen derselben um-

krystallisirt, wobei es sich in Form prachtvoller prismatischer Krystalle abschied. Dieses Barytsalz krystallisirt äusserst leicht aus einer heissen wässrigen Lösung, und aus einer sehr geringen Menge des Salzes können leicht Krystalle von der Grösse eines ½ bis 1 Centimeters erhalten werden. Die Krystalle sind bisweilen undurchsichtig und sind, nach der Richtung der Prismaflächen, mit Streifchen bedeckt. Das Salz löst sich leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser; es enthält Krystallwasser, welches leicht bei 80° C. entweicht. Beim Glühen in einem bedeckten Tiegel wird das Salz zersetzt, wobei, dem Geruche nach zu urtheilen, Benzonitril entweicht und schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes ist: $C_{14}H_6BaNS_2O_8$, und die des wasserhaltigen Salzes $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4HO$, wie solches aus nachstehenden Analysen zu ersehen ist.

I. 0,4161 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1793 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,33 p. C. Ba entspricht.

II. 0,4034 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1745 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,43 p. C. Ba entspricht.

III. 0,1859 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0803 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,39 p. C. Ba entspricht.

IV. 0,2992 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben, nach Behandlung mit Königswasser und chlorsaurem Kali und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,2735 Grm. schwefelsauren Baryt, was 12,55 p. C. Schwefel entspricht.

V. 0,5922 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben, nach dem Schmelzen mit Salpeter und Chlorkalium und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,5233 schwefelsauren Baryt, was 12,13 p. C. Schwefel entspricht.

VI. 0,2816 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,324 Grm. Kohlensäure, welche 31,37 p. C. C. und 0,07 Grm. Wasser, welches 2,76 p. C. Wasserstoff entspricht.

VII. 0,7242 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,0844 Grm. Wasser, was 11,65 p. C. Wasser entspricht.

VIII. 0,8831 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen 140° 0,103 Grm. Wasser, was 11,66 p. C. Wasser entspricht.

IX. 0,4725 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 170° 0,0564 Grm. Wasser, was 11,93 p. C. Wasser entspricht.

X. 0,4574 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,054 Grm. Wasser, was 11,60 p. C. Wasser entspricht.

Für das wasserfreie Salz haben wir folglich:

		Berechnet.		Gefunden.					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{14}	=	84	31,29	—	—	—	—	—	31,31
H_6	=	6	2,23	—	—	—	—	—	2,76
Ba	=	68,5	25,51	25,33	25,43	25,39	—	—	—
N	=	14	5,21	—	—	—	—	—	—
S_2	=	32	11,92	—	—	—	12,55	12,13	—
O_8	=	64	23,84	—	—	—	—	—	—
$C_{14}H_6BaNS_2O_8$	=	268,5	100,00						

Für das wasserhaltige Salz haben wir:

	Berechnet.	Gefunden.			
		VII.	VIII.	IX.	X
$C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4HO$	11,82	11,65	11,66	11,93	11,60.

Um das Kalksalz darzustellen, wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und mit Marmor gesättigt. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist behandelt und das zurückgebliebene, in Weingeist unlösliche Kalksalz in Wasser gelöst. Beim Verdampfen der Lösung, wird das Salz in Form krystallinischer Krusten erhalten. Beim Glühen zersetzt sich das Salz, indem Benzonitril entweicht und schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, welcher mit einer unbedeutenden Menge Kohle gemischt ist.

0,6902 Grm. des bei 123° C. getrockneten Kalksalzes, gaben 0,2118 Grm. schwefelsauren Kalk, was 9,02 p. C. Ca entspricht. Die Formel $C_{14}H_6CaNS_2O_8$ erfordert 9,09 p. C. Ca.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril eine Copulation der Schwefelsäure mit Benzonitril vor sich geht, und zwar ohne Entwickelung von Ammoniak; zugleich aber erfolgt auch eine Zersetzung in Ammoniak und die Benzoë-Gruppe. Ausserdem wurden noch andere Producte erhalten, wie überhaupt die Reaction äussert zusammengesetzt ist, weil die Reagentien, welche zur Trennung der sich bildenden Körper angewendet wurden, selbst auf das ursprüngliche Product einwirken, wie es die obenerwähnte Bildung von Benzoë-Aether beweist. Ich hoffe in Zukunft eine vollständige Untersuchung sowohl der Sulfobenzaminsäure und der anderen Producte vorzulegen, welche sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril bilden, als auch eine Untersuchung über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlor-Benzoyl, Benzamid, das Benzoë-Anhydrid und andere Producte der Benzoëreihe, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin.

XXXIX.
Ueber zweifach-benzoësaures Cumol.

Von

J. Tüttscheff.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 392.*)

In Folge seiner Untersuchungen wies Herr Engelhardt*) nach, dass das Chlorbenzol bei seiner Einwirkung auf das benzoësaure und essigsaure Silberoxyd copulirte Verbindungen: $C_{42}H_{16}O_8$ und $C_{22}H_{12}O_8$ hervorbringe, wobei Chlorsilber sich ausscheidet. Unabhängig hiervon kam auch Wicke**) zu denselben Resultaten.

*) Dies. Journ. LXXII, 236.
**) Dies. Journ. LXXI, 426.

Mich auf die Homologie des Chlorbenzols und Chlorcumols gründend und durch die vorerwähnte Arbeit veranlasst, suchte ich ähnliche Verbindungen zu erzielen, indem ich Chlorcumol auf benzoësaures Silberoxyd einwirken liess. Meine Arbeiten hierüber, die ich in dem öffentlichen Laboratorium der Herren Sokoloff und Engelhardt ausführte, bestätigten auch endlich meine Voraussetzung.

Das Chlorcumol wurde von mir, auf die von Cahours*) angegebene Weise, aus reinem Cuminaldehyd bereitet; dieses erhielt ich aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron. Bei Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Cuminaldehyd machte ich die Bemerkung, dass sich hierbei beständig ein kohlenstoffhaltiges Product ausschied. Auch die Destillation des erhaltenen Chlorcumols ging nicht ganz ohne Zersetzung vor sich, was sich deutlich durch die Ausscheidung von Salzsäure und den in der Retorte bleibenden kohligen Rückstand kund gab.

Das von mir dargestellte Chlorcumol siedete bei einer Temperatur von 255° C.

7 Grm. desselben mischte ich in einer Porcellanschale allmählich zu 16 Grm. benzoësaurem Silberoxyd, wobei die Reaction ohne Wärmeunterstützung vor sich ging. Die gebildete Masse wurde mit Aether behandelt, wobei das gebildete Chlorsilber ausgeschieden ward und die neue Verbindung sich auflöste. Die Aetherlösung wurde an einem kalten Orte der allmählichen Verdunstung überlassen, wobei sie nach und nach in ein ölartiges Product von braungelber Farbe und darauf in einigen Tagen in eine harte krystallinische Masse überging. Die durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Oele befreiten Krystalle wurden mit schwachem Ammoniak behandelt und sodann in einer Mischung von Weingeist und Aether aufgelöst. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle wurden nochmals in kochendem absoluten Alkohol gelöst und die aus dieser Lösung erhaltenen reinen Krys-

*) *Ann. de Chim. et de Phys. (3 série) XXIII, 345.*

talle von mir analysirt. Bei drei Analysen stellten sich folgende Zahlen heraus:

I. 0,3155 Grm. davon gaben 0,891 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

II. 0,357 Grm. gaben 1,006 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser.

III. 0,297 Grm. gaben 0,888 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser,

welches entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{48}	288	77,01	77,02	76,86	76,95
H_{22}	22	5,88	6,02	5,75	6,02
O_8	64	17,11	16,96	17,39	17,03
$C_{48}H_{22}O_8$	374	100			

Hiernach kann man also die Zusammensetzung des zweifach-benzoësauren Cumols durch folgende empirische Formel ausdrücken $C_{49}H_{22}O_8$, welche, wenn man sie zu dem Wassertypus stellt, der rationellen Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ 2(C_{14}H_5\,O_2) \end{matrix}\right\} O_4$$

entspricht.

Die Reaction selbst lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$5(C_{14}\begin{matrix}H_5\\Ag\end{matrix}O_4) + C_{20}H_{12}Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ 2(C_{14}H_5O_2) \end{matrix}\right\} O_4 + 2AgCl.$$

Das zweifach-benzoësaure Cumol krystallisirt in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 88° C. und lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Nach dem Schmelzen erstarrt es bei einer niederern Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Es ist löslich in Weingeist und zwar leichter in stärkerem als in schwachem so wie auch mehr in heissem als kaltem. Aus einer concentrirten spirituösen Lösung scheidet es sich durch Zusatz von Wasser aus. Aether, Aceton und Chloroform lösen es leicht auf. Gewöhnliche Salpetersäure zeigt keine Einwirkung, selbst beim Kochen damit. Schwefelsäure giebt mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothe Lösung, welche beim Sieden in eine schwarze

übergeht. Ammoniak bringt darauf keine Wirkung hervor, so wie auch concentrirte Barytlösung.

Bei der Destillation mit Aetzkali scheidet sich Cuminaldehyd aus, während benzoësaures Kali entsteht. Hiervon überzeugte ich mich, indem ich das Aldehyd in eine Verbindung von saurem schwefligsauren Natron überführte. Die Analyse des aus dem benzoësauren Kali dargestellten Barytsalzes ergab folgende Zahlen:

0,480 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben: 0,294 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 40,20 p. C. Aetzbaryt entspricht. Der benzoësaure Baryt enthält nach der Berechnung 40,37 p. C. Aetzbaryt.

Auf frisch niedergeschlagenes Silberoxyd wirkt das Chlorcumol ähnlich dem Chlorbenzol, indem sich das entsprechende Aldehyd ausscheidet.

Bei der Einwirkung des Chlorcumols auf Natriumalkoholat und essigsaures Silberoxyd entstehen copulirte Verbindungen, welche denen des zweifach-benzoësauren Cumols entsprechen.

XL.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol.

Von

A. Engelhardt.

(Aus d. *Bullet de Pétersbourg. No. 392.*)

Schon früher*) zeigte ich, dass das Chlorbenzol eine Chlorverbindung des zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ ist, indem bei Einwirkung desselben auf Silbersalze Aether des zweiatomigen Alkohols, $C_{14}H_8O_4$, entstehen. So kann z. B. die Zusammensetzung des neutralen Aethers, welcher durch Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoësaures Silber-

---

*) Dies. Journ. LXXII, 230.

oxyd unter Ausscheidung von Chlorsilber gebildet wird, durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4$ ausgedrückt werden.

Es war nunmehr interessant, auch das Verhalten des Chlorbenzols zu Ammoniak kennen zu lernen, namentlich ob dabei Amidverbindungen des zweiatomigen Alkohols, $C_{14}H_8O_4$, erhalten würden. Die ersten Versuche, die ich in dieser Absicht mit wässrigem Ammoniak und Chlorbenzol*) anstellte, blieben erfolglos. Auch Buff**), der sich zu diesem Zwecke des mit Ammoniak gesättigten Weingeistes bediente, erhielt kein günstiges Resultat; und ebenso Wicke***), welcher die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chlorbenzol untersuchte. Auch durch Erhitzen einer Mischung von wässrigem Ammoniak mit Chlorbenzol bis auf 100°, in einer zugeschmolzenen Röhre, bekam derselbe nur Bittermandelöl und Chlorammonium.

Weitere Versuche indess, die ich über diesen Gegenstand anstellte, zeigen mir, dass man dennoch durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Chlorbenzol zum gewünschten Ziele gelange, wenn man nur derselben eine längere Dauer gestatte. Die krystallinische Verbindung, welche ich hierdurch erzielte, ist identisch mit dem schon früher aus Bittermandelöl und Ammoniak erhaltenen Hydrobenzamid.

Chlorbenzol wurde mit etwa dem zwanzigfachen Volumen Ammoniakflüssigkeit übergossen und in einer gut verschlossenen Flasche, bei gewöhnlicher Temperatur, stehen gelassen. Am 23. April 1857 ward diese Arbeit von mir eingeleitet und im August desselben Jahres waren bereits einige Krystalle gebildet, wobei das Chlorbenzol eine rothbraune Farbe angenommen hatte. Die Krystallbildung währte fort und bis zum 11. Februar 1858 hatte sich am Boden der Flasche eine Krystallmasse, die durch rothbraunes Oel verunreinigt war, ausgeschieden, wobei indess noch nicht alles Chlorbenzol durch Ammoniak zersetzt war.

---

*) *Loc. cit.*
**) Liebig's Ann. C, 233.
***) Dies. Journ. LXXI, 426.

Die wässrige, noch nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde von der untern Schicht abgegossen und vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, wobei der Rückstand sich als Chlorammonium herausstellte. Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol erhaltene Krystallmasse wurde von der darüberstehenden ölartigen, rothbraunen Substanz *) getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst, mit ein wenig Aether abgewaschen und in kaltem Aether gelöst. Nach langsamem Verdampfen des Aethers schieden sich durchsichtige Krystalle aus, welche denselben Habitus zeigten, wie die von Laurent**) beschriebenen Krystalle von Hydrobenzamid. Durch Einwirkung von Salzsäure zerfallen sie in Bittermandelöl und Chlorammonium.

1,273 Grm. dieser Krystalle wurden mit einer Mischung von Salzsäure und Weingeist gekocht, die erhaltene Lösung mit Chlorplatin versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, worauf die Masse mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt und der zurückbleibende Platinsalmiak gesammelt wurde; gut ausgewaschen und geglüht gab dieser 0,8457 Grm. Platin, welches 0,11994 Grm. oder 9,42 p. C. Azot entspricht. Hydrobenzamid enthält 9,39 p. C. Durch Bertagnini's***) Verfahren wurde das Hydrobenzamid in Amarin verwandelt.

Man sieht also, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol *Hydrobenzamid* und *Chlorammonium* gebildet werden

$$\underbrace{3C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorbenzol.}} + 8NH_3 = \underbrace{N_2(C_{14}H_6)_3}_{\text{Hydrobenzamid.}} + 6NH_4Cl.$$

*) Diese ölartige Substanz hatte die Eigenschaften des Chlorbenzols und gab mit einer frischen Quantität Ammoniak wieder Krystalle.

**) *Revue scientif. XVI, 392.*

***) Liebig's Ann. LXXXVIII, 127.

XLI.
Ueber das Vorkommen des Indigblaus im Urin.

Von
Ed. Schunck.

(Im Auszug aus *Memoirs of the literary and philos. Society of Manchester. Vol. XIV, 239.* April 1857.)

Unter den verschiedenen Farben, welche im Urin vorkommen, haben als besonders auffällig die schwarze und blaue der Forscher Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Man hat dieselben nicht nur in dem Urin bei sehr verschiedenen Krankheiten beobachtet, sondern auch in Fällen, wo die Gesundheit nicht im Geringsten afficirt zu sein schien.

Das blaue Pigment hat man in zweierlei Zuständen entdeckt: bisweilen fertig gebildet und im Urin suspendirt denselben blau färbend; andererseits erst allmählich sich bildend, wenn der Harn sich selbst überlassen oder mit verschiedenen Reagentien behandelt wurde. Im ersten Zustande beschrieben es Janus Plancus (*Commentarii instituti Bononiensis* 1767), Prout (*on stomach and renal diseases. 5. Aufl. p.* 567), Braconnot (*Ann. de Chim. et Phys. XXIX*, 252) und F. Simon (thierische Chemie); im zweiten Zustand gewannen es Hassall aus faulendem Urin (s. dies. Journ. LX, 382) und Neubauer aus mit Säuren versetzten. Seiner chemischen Natur nach scheint der blaue Farbstoff, so weit sich aus den Beschreibungen urtheilen lässt, dreierlei Art gewesen zu sein. In den von J. Fontenelle und Cantu beschriebenen Fällen war es augenscheinlich Berlinerblau, entstanden durch den Eisengehalt genossener Tinte. Das von Braconnot gefundene Pigment wird als organische Basis, Cyanurin, beschrieben und ist seitdem nicht wieder aufgefunden, obwohl mit diesem Namen nach der Zeit andere blaue Farbstoffe belegt sind. Endlich in gewissen Fällen ist das blaue Pigment Indigo gewesen.

Diess erkannten schon Prout und Simon, während Neubauer über die positive Identität seines blauen Farbstoffs nicht ganz sicher war. Aber Hassall wies nach, dass die Indigblaubildung im Urin gar kein seltenes Phänomen sei, meint jedoch, dass sie von gestörter Gesundheit herrühre. Die Versuche des Verf. stimmen mit letzterer Behauptung nicht überein.

Nach seinen Untersuchungen über die Entstehung des Indigblaus in Pflanzen (s. dies. Journ. LXXIII, 268) konnte der Verf. muthmaassen, dass die Entstehung desselben im Urin ebenfalls aus einem dem Indican ähnlichen Körper wahrscheinlich war, wenigstens veranlassten die meisten Reagentien, die Indican in Indigblau umsetzen, auch die Entwickelung des blauen Pigments in gewissen Arten von Urin. Da aber diese Arten so selten vorkommen, dass man nur schwer auf sie allein sich beschränken konnte, so untersuchte der Verf. zunächst den gewöhnlichen gesunden Harn.

Erhitzt man Urin mit Salz- oder Schwefelsäure, so färbt er sich braun und setzt dunkelbraune Flocken ab, die mit der Länge des Erhitzens zunehmen. Diese bilden, gewaschen und getrocknet, eine dichte braune Masse, aus welcher kalter Alkohol eine harzartige Materie auszieht. Im Rückstand bleibt ein braunes Pulver, welches sich in siedendem weingeistigen Ammoniak löst. Dieses stickstoffhaltige Pulver sieht dem Indifuscin (s. dies. Journ. LXXIII, 272) sehr ähnlich, hat aber eine andere Zusammensetzung. Wird das Filtrat von den Flocken mit einem Kupferoxydsalz und überschüssigem Natron versetzt, so färbt es sich grünlich, und wenn es dann filtrirt wird, so giebt das Durchgelaufene beim Erhitzen eine ziemliche Quantität Kupferoxydul, was bei der Behandlung des blossen Urins auf dieselbe Art nicht der Fall ist. Es hat sich demnach durch die *Behandlung mit Säuren Zucker gebildet*, und — so schliesst der Verf. weiter — die braunen Flocken sind wahrscheinlich die Substanz, mit welcher jener Zucker vereinigt war. Es bot sich ferner der Schluss dar, dass dieser Körper das Glycosid, vielleicht nichts anderes als der unter dem Namen Extractivstoff erst so wenig be-

kannte Bestandtheil des Harns sei. Die oben erwähnten Flocken hatten die Zusammensetzung der Anthranilsäure und damit war ihre nahe Beziehung zum Indigblau angezeigt. Um nun Aufklärung zu gewinnen, schritt der Verf. zu weiteren Versuchen.

Durch Zusatz von Bleizucker zu Urin entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von PbCl, $\dot{P}b\dddot{S}$, $\dot{P}b\overline{\ddot{P}}$, harnsaurem Bleioxyd und etwas niedergerissenem Extractivstoff. Das Filtrat davon, viel blasser als die ursprüngliche Flüssigkeit, liefert mit Bleiessig einen blass gelblichweissen Niederschlag, welcher ausser etwas basischem Chlorblei die Bleiverbindung des Extractivstoffs enthält. Beide Niederschläge geben mit Salz- oder Schwefelsäure gelbe Flüssigkeiten, die beim Kochen braune Flocken absetzen wie der Urin selbst.

Wird das farblose Filtrat vom Bleiessig-Niederschlag mit Ammoniak vermischt, so scheidet sich ein fast weisser Niederschlag in spärlicher Menge aus und dieser hat die merkwürdige Eigenschaft, dass er meistens durch Behandlung mit Säuren purpurblau wird und nach einiger Zeit eine Substanz liefert, die wesentlich Indigblau ist. Da diese Beobachtung sich oft wiederholte, so hat der Verf. folgenden Weg eingeschlagen, um sich zu überzeugen, ob der Indigblau liefernde Körper im Urin vorhanden sei.

Man versetzt Urin mit Bleiessig so lange noch ein Niederschlag entsteht und hierauf das Filtrat mit Ueberschuss von Ammoniak. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird nach oberflächlichem Auswaschen durch kalte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure völlig zersetzt und aufs Filter gebracht. Ist viel Indig bildender Stoff vorhanden, so überzieht sich schon Filter und Niederschlag mit blauer Farbe und eben so die Oberfläche des braunen Filtrats; ist wenig vorhanden, so bildet sich erst nach 1—2 mal 24 Stunden auf dem Filter das blaue Häutchen, später niemals. Das braune Filtrat setzt, nach Absonderung des Indigblaus, beim Kochen ein dunkelbraunes Pulver ab, welches von demselben Ansehn wie das aus Urin durch Säuren erhaltene ist und sich zum Theil in Natron

mit brauner Farbe löst, zum Theil ungelöst bleibt. Das Ungelöste wird durch siedenden Alkohol in zwei Theile geschieden, der eine löst sich darin mit purpurblauer Farbe und scheint identisch mit Indirubin (s. dies. Journ. LXXIII, 273), der andere hat die Eigenschaften des Indigblaus. Heller's Urrhodin und Golding Bird's Purpurin scheinen ebenfalls mit Indirubin identisch zu sein.

Die Untersuchung des Harns einer grossen Menge von Individuen lieferte bei allen Indigblau, so dass der Verf. den Indig erzeugenden Stoff als normalen Bestandtheil des Harns anzusehen geneigt ist. Diese Urine waren sauer, klar und von gewöhnlicher Farbe. Einige wenige Urine kranker Personen gaben nicht mehr Indigblau als die gesunder, mit einer Ausnahme. Nichts desto weniger mag es feststehen, dass in gewissen Krankheiten die Bildung des Indig erzeugenden Stoffs viel reichlicher und ein krankhaftes Symptom ist. Im Allgemeinen ist das Ergebniss an Indigblau sehr gering und man erhält erst aus 16 Maass-Unzen eine wägbare Menge davon. Der Harn 40 verschiedener Individuen im Alter von 7—55 Jahren und beiderlei Geschlechts lieferte bei allen mehr oder weniger Indigblau und bei den meisten auch etwas Indirubin; aber der Urin desselben Individuums schwankte in verschiedenen Zeiten in seinem Gehalt an Indig und bisweilen fand man nichts davon.

Ueber den Einfluss der Diät machte der Verf. einen Versuch an sich. Wenn der Urin der einen Nacht keinen Indigo lieferte, nahm er am andern Abend so viel Syrup (*treacle*) und Arrow-root in Wasser gekocht, als der Magen vertragen wollte, und dann gab der Morgenurin viel Indigblau. Inzwischen stellte sich doch bei Enthaltung anderweitiger Nahrung das Resultat zweifelhaft.

Von zwei Proben Urin aus Albuminurin gab der eine wenig, der andere keinen Indigo. Von einigen diabetischen Urinen gab der eine die reichlichsten Mengen, die der Verf. überhaupt erhalten, die andern lieferten weniger, aber deutlich genug. Urin von Pferden und Kühen gaben ebenfalls viel Indig, namentlich der Pferdeurin.

Der Verf. ist nicht der Ansicht Hassall's, dass der Sauerstoffgehalt der Luft wesentlich zur Erzeugung des Indigos im Urin erforderlich sei, sondern der Indig bildende Stoff zersetze sich durch die Gährung des Urins und das entstehende Indigblau löse sich in der alkalischen gährenden Flüssigkeit zu einer wirklichen Indig-Küpe, aus welcher der Sauerstoff der Luft allmählich das Indigblau abscheide. Die Gährung zur Entdeckung geringer Mengen Indigo im Urin zu benutzen, sei nicht empfehlenswerth.

Das Vorkommen des Indig erzeugenden Stoffs als Excret setzt der Verf. auf Rechnung eines Missverhältnisses zwischen absorbirtem Sauerstoff und zu oxydirender Materie im Organismus, was schliesslich auf ein Missverhältniss von übermässig über die Bedürfnisse des Körpers genossener Nahrung hinausläuft. Die Zusammensetzung dieses Stoffs hält er für einen Zuckerpaaling des Indigblaus, welcher durch Oxydation im Körper in den gewöhnlichen Extractivstoff des Harns übergeht. Wenn erst der letztere genauer in Bezug auf seine Zusammensetzung und Zersetzung im reinen Zustande bekannt sein wird, so würde man wohl finden, dass der Indig erzeugende Stoff seinen Platz zwischen der Gewebsubstanz und dem gewöhnlichen Harnextractivstoff habe. Inzwischen bieten sich zur Prüfung dieser Muthmassung zur Zeit unübersteigliche Schwierigkeiten dar, welche ihren Grund in der geringen Menge seines Vorkommens und in der schwierigen Abscheidbarkeit vom Extractivstoff haben.

XLII.

Notizen.

1) *Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts.*

Als ein bequemes und scharfes Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper schlägt

Dr. H. Schiff folgendes vor (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 59):

Man theilt ein nicht zu weites Reagensgläschen nach C. C. ein und befestigt es in einem Kork, der als Fuss dient. Beim Gebrauch füllt man mittelst eines dünn ausgezogenen Glastrichters Benzin, Alkohol oder dergleichen ein, liest den Stand der Flüssigkeit ab, wägt das Ganze (wenn nöthig verkorkt) und giebt dann die grob gepulverte Substanz, deren spec. Gew. ermittelt werden soll, durch einen Trichter mitten in die Flüssigkeit hinein, worauf wieder das Ganze gewogen und der Stand der Flüssigkeit notirt wird, wobei man natürlich die Temperatur der letzteren beobachtet.

Das spec. Gew. x ergiebt sich als Quotient der Zahl, welche die Differenz zwischen der zweiten und ersten Ablesung angiebt, in das absolute Gewicht der Substanz. Nennen wir also A das Gewicht des Rohres mit der Flüssigkeit, B dasselbe *plus* der eingefüllten Substanz, a die erste und b die zweite Ablesung des Standes der Flüssigkeit in C. C., so ist

$$x = \frac{B - A}{b - a}$$

Die Anwendung von Benzin namentlich hat den Vortheil, dass fast gar keine Luftblasen adhäriren und sollte diess der Fall sein und Anklopfen nichts helfen, so bedient sich der Verf. eines mit Sublimatlösung und Quecksilber eingeriebenen Eisendrahts zu deren Entfernung.

Die Genauigkeit des Verfahrens wächst mit der Enge des Rohrs. Nimmt man z. B. ein solches, in welchem 1 C. C. Flüssigkeit die Länge von 20 Millim. einnimmt, so kann man wohl noch $\frac{1}{10}$ Millim. mit blossem Auge ablesen, d. h. einen Raum von 0,005 C. C., also 0,005 Grm. der Wägungsmethode.

Die Schnelligkeit der Operationen und die Unabhängigkeit von dem spec. Gew. der angewendeten Flüssigkeiten sind einleuchtende Vorzüge dieser Methode.

2) *Eisenoxydulsalz und Alkali als Reductionsmittel.*

Die Reduction gewisser Metallsalze, welche in saurer oder neutraler Lösung durch Eisenvitriol nicht bewerkstelligt werden kann, geschieht nach Dr. Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 97) leicht bei Zusatz von Alkalilauge. So erhält man auf diese Weise sehr schnell und einfach Platinschwarz, welches nach Auswaschen mit Salzsäure eben so gut katalytisch wirkt als das auf andere Art gewonnene.

Wenn Quecksilberchlorid mit Eisenvitriol, Natron und Schwefelsäure behandelt wird, so scheidet sich alles Quecksilber als Chlorür aus und darauf hat der Verf. eine gute Methode der quantitativen Trennung und Bestimmung des Quecksilbers gegründet. Die Operationen sind einfach und rasch auszuführen und von den gleichzeitig mit vorkommenden Metallen schädlichen Einflusses werden das Silber und Gold schon von selbst durch die ersten Zusätze des Chlornatriums und Eisenvitriols entfernt. Denn wenn das Quecksilber an andere Körper als Chlor gebunden ist, muss man durch Zusatz von Kochsalz die Umwandlung in das Chlorid zuvor bewerkstelligen und hierauf folgt der Zusatz des Eisenvitriols u. s. w.

Auch die Anwesenheit der Jodsäure lässt sich vermittelst Eisenvitriol und Natron durch die Abscheidung von Jod wahrnehmen, wenn das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Insofern nämlich durch den Eisenvitriol aus der Jodsäure Jod sich ausscheidet, setzt sich dieses mit dem Natron in Jodnatrium und jodsaures Natron um, und bei Zusatz von Schwefelsäure entsteht aus $5HJ$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} = 6J$ und $5\dot{H}$. Daher färbt sich Chloroform von 0,00001 Grm. Jodsäure in 20 C. C. Wasser stark violett.

Voluminometrische Bestimmung des Quecksilbers.

Wenn man nach der vorhin angeführten Methode Quecksilber in das Chlorür verwandelt hat, lässt sich dieses voluminometrisch auf folgende Art nach dem Verf. (Ebendas. p. 98) ermitteln.

Das ausgewaschene Quecksilberchlorür wird mit Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und titrirter übermangansaurer Kalilösung in einem Glas heftig geschüttelt. Der Ueberschuss der Kalisalzlösung wird durch Ueberschuss titrirter Oxalsäure und dieser wird durch Kalisalzlösung weggenommen, so dass man von der Summe der C. C. Chamäleonlösung, auf Oxalsäurelösung reducirt, die Anzahl der verbrauchten C. C. Oxalsäurelösung abzieht und für je 1 Aeq. Oxalsäure 2 Aeq. Quecksilber in Rechnung bringt.

---

3) *Verhalten der Oxyde des Mangans gegen Jod- und Brom-Kalium.*

Da nach Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 100) das Jodkalium in neutraler Lösung durch übermangansaures Kali zersetzt und in sehr verdünnter saurer Lösung völlig in jodsaures Salz übergeführt wird, während das Bromkalium in saurer Lösung Brom abgiebt, so könnte man darauf eine Trennung und Bestimmung des Broms gründen, wenn man nur sicher ist, dass kein Chlor gleichzeitig anwesend ist.

Manganoxydul, -oxyd und -superoxyd scheiden aus Jodkalium in saurer Lösung Jod aus und durch dessen Titrirung kann man die Oxydationsstufe des Mangans ermitteln. Fein gepulverter Braunstein löst sich sehr schnell auf, aber es würde seine Bestimmung am wenigsten auf diese Art zweckmässig vor sich gehen können, da er fast nie eisenfrei ist und Eisenoxyd ebenfalls den Jodwasserstoff zersetzt.

---

4) *Ueber phosphorsaures Kupferoxyd.*

Bei der Analyse mehrer natürlicher Verbindungen der Phosphorsäure mit Kupferoxyd hat Bergemann (Pogg. Ann. CIV, 190) gefunden, dass dieselben auch Arsensäure enthalten, was bisher noch nicht bemerkt ist.

Die Analysen des Libethenits von Ungarn und des Phosphorochalcits von Linz a. Rh. ergaben in 100 Th.:

	Libeth.	Phosph.
$\dot{\mathrm{Cu}}$	66,29	69,97
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	26,46	19,89
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}$	2,30	1,78
$\dot{\mathrm{H}}$	4,04	8,21

Eben so fand sich im sibirischen Libethenit, im Tagilith und im Phosphorochalcit von Tagilsk und Ungarn Arsensäure, und zwar im ersten noch mehr als im ungarischen.

Dass die Anwesenheit des Arsens bis jetzt den Löthrohrproben entgangen ist, mag daran liegen, dass erst nach langem Blasen die Merkmale für dasselbe eintreten, leichter bei Zusatz von Zinn; am deutlichsten überzeugt man sich vom Arsen im Marsh'schen Apparat.

---

5) *Analyse norwegischen Apatits.*

Völcker hat die Apatite von Kragerö in Norwegen analysirt und gefunden, dass keiner derselben eine Spur Fluor enthält, dagegen wechselnde Mengen Chlorcalcium (*Report of the British Assoc.* 25. *Mat. Dublin* 1857. *p.* 59). Auch findet sich in jedem ein Ueberschuss von Kalkerde, die weder mit Kohlensäure noch mit Fluor vereinigt ist. Daher passt die bisherige Formel der Apatite nicht auf die von Kragerö.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Rother Apatit.			Weisser Apat.	
Hygroskopisches Wasser	0,43	0,43		0,19	0,298
Verbindungs-Wasser	0,40	0,40		0,23	0,198
Phosphorsäure	41,88	41,74		41,25	42,28
Kalkerde	53,45	54,12		50,62	53,35
Chlorcalcium	1,61	1,61		6,41	2,16
Magnesia	—	0,20	$\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}$	0,29	0,92
Eisen und Thonerde-Phosphat	1,66	0,45	$\overset{\cdots}{\mathrm{Al}}$	0,38	
Unlösliches	1,24	0,97		0,82	0,99
Alkalien	—	0,30		0,17	—
	99,67	100,22		100,36	100,196

Taf II.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

XLIII.

Ueber systematische Eintheilung der Mineralien nach den Principien der Heteromerie.

Von

R. Hermann.

Durch die Heteromerie wurde nachgewiesen, dass ächte Krystalle von Mineralien eine schwankende stöchiometrische Constitution besitzen können, und dass solche Krystalle als Aggregate von Molekülen von gleicher Form und verschiedener Mischung zu betrachten seien. Diese Thatsache ist ganz unverträglich mit der bisher gültigen Theorie der chemischen Constitution der krystallisirten Mineralien, nach welcher dieselben als *primitive* chemische Verbindungen betrachtet werden. Es wurde daher nöthig, die Analysen der Mineralien einer neuen Berechnung zu unterwerfen und, bei schwankender Mischung, neue, heteromere Formeln aufzustellen. Diese Formeln geben zwar in vielen Fällen keinen Aufschluss über die gegenseitigen Proportionen von $\dot{\mathrm{R}} : \dddot{\not\mathrm{R}}$ oder von $\acute{\not\mathrm{R}} : \acute{\mathrm{R}}$ in ihren Verbindungen mit Säuren, da sie nur die Proportion der Summe der Sauerstoff- und Schwefelatome der Basen zu denen der Säuren ins Auge fassen; aber sie haben vor den chemischen Formeln der Mineralien den Vorzug, dass sie stets eine grössere Anzahl von Mineralien mit abweichender Mischung unter einen allgemeinen Gesichtspunkt bringen und ihre Beziehungen zu einer bestimmten Form feststellen, während die chemischen Formeln sich stets nur auf eine bestimmte stöchiometrische Proportion beziehen und die Abweichungen von dieser Proportion, bei gleichbleibender Form, unerklärt lassen. So ist z. B. die chemische Formel des Granats $\dot{\mathrm{R}}_3\ddot{\mathrm{Si}}_2 + \dddot{\not\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}$. Die Sauerstoffproportion von $\dot{\mathrm{R}} : \dddot{\not\mathrm{R}} : \ddot{\mathrm{Si}}$ müsste daher in den Granaten stets = 1 : 1 : 2 sein. Nun giebt es aber Granate, in denen

$\dddot{R}$ fast vollständig durch $\dot{R}$ verdrängt wird; in anderen dagegen steigt die Proportion bis 1 : 3 : 4. Obige chemische Formel giebt daher über diese Verhältnisse keinen Aufschluss. Die heteromere Formel des Granats dagegen ist $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; d. h. in den Granaten kann die Proportion von $\dot{R} : \dddot{R}$ den grössten Schwankungen unterworfen sein, dagegen muss die Summe der Sauerstoffatome von $(\dot{R} + \dddot{R})$ stets gleich sein der Anzahl der Sauerstoffatome in der mit diesen Basen verbundenen Kieselsäure. Ausserdem giebt die heteromere Formel $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$ Aufschluss über die Beziehungen einer grossen Anzahl von Mineralien, die alle tesseral krystallisiren, zum Granate. Dasselbe Grund-Molekül $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$ ist nämlich auch im: Helvin, Schorlamit, Ivaarit, Sodalith, Hauyn, und Nosean enthalten. Alle diese Mineralien gehören daher zur Gruppe des Granats. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei einer grossen Anzahl von Mineralien. Es wurde daher ferner nöthig, die Mineralien mit Molekülen von gleicher Form, trotz ihrer schwankenden Mischung zu Gruppen zu vereinigen, die Zusammensetzung ihrer primitiven Moleküle zu bestimmen, und die Schwankungen der Mischung aller Glieder solcher Gruppen aus der Zusammensetzung ihrer primitiven Moleküle abzuleiten. Endlich blieb noch übrig die heteromeren Gruppen nach einfachen Principien systematisch zu ordnen. Auf diese Weise entstand das heteromere Mineralsystem, dessen Grundzüge nachstehendes Schema enthält.

Das heteromere Mineralsystem theilt die Mineralien ein in:

Classen,
Abtheilungen,
Ordnungen,
Gruppen,
Sippen,
Species und
Varietäten.

Die *Classen* entstehen durch den chemischen Charakter der elektronegativen Bestandtheile der Mineralien. Da-

durch zerfallen die Mineralien mit gleichen, isomorphen und heteromeren elektronegativen Bestandtheilen in folgende 11 Classen:

Classe I. Elemente und Verbindungen isomorpher Elemente unter einander.

" II. Erze oder Verbindungen von: Te, Bi, Sb, As, Se und S.

" III. Haloïde oder Verbindungen von Cl, Br, I und Fl.

" IV. Oxyde.

" V. Spinelloide oder Verbindungen von $\dddot{\mathrm{R}}$, namentlich: $\dddot{\mathrm{Ir}}$, $\dddot{\mathrm{Cr}}$, $\dddot{\mathrm{U}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$, $\dddot{\mathrm{Mn}}$, $\dddot{\mathrm{Al}}$ und $\dddot{\mathrm{Be}}$.

" VI. Silicate.

" VII. Carbonate.

" VIII. Nitrate.

" IX. Verbindungen von: $\dddot{\mathrm{S}}$, $\dddot{\mathrm{Cr}}$ und $\dddot{\mathrm{V}}$.

" X. Verbindungen von $\dddot{\mathrm{P}}$, $\dddot{\mathrm{As}}$ und $\dddot{\mathrm{Sb}}$.

" XI. Verbindungen von: $\dddot{\mathrm{W}}$, $\dddot{\mathrm{Mo}}$, $\dddot{\mathrm{Ta}}$, $\dddot{\mathrm{Nb}}$, $\ddot{\mathrm{Nb}}$ und $\ddot{\mathrm{Ti}}$.

Die *Abtheilungen* werden durch den allgemeinen chemischen Charakter der Mineralien gebildet. Es entstehen dadurch folgende Abtheilungen der Classen:

Classe I.

Abtheilung A. Elemente.
" B. Verbindungen isomorpher Elemente.

Classe II.

" A. Telluriüre.
" B. Arseniüre und Stibiüre.
" C. Seleniüre.
" D. Einfache Sulphüre.
" E. Doppel-Sulphüre.
" F. Schwefelsalze.
" G. Oxysulphurete.

Classe III.

" A. Einfache Haloide.
" B. Doppel-Haloide.
" C. Verbindungen von Haloiden und Oxyden.

Classe IV.

" A. Einfache Oxyde.
" B. Doppel-Oxyde derselben Radicale.

Abtheilung C. Verbindungen von Oxyden verschiedener Radicale.

Classe V.

„ A. Spinelloide ohne Krystallwasser.

„ B. Wasserhaltige Spinelloide.

Classe VI.

„ A. Silicate mit vorwaltenden zweiatomigen Basen.

„ B. Silicate der Basen $(\dot{R}\dddot{R})$, $(\dot{R}\ddot{R})$ und $(\dot{R}\dddot{R}\ddot{R})$.

„ Silicate der Basen $\dddot{R}$.

Classe VII.

„ A. Carbonate der Basen $\dot{R}$.

„ B. Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten, Haloiden und verschiedenen Salzen.

Classe VIII.

„ A. Einfache Nitrate.

Classe IX.

„ A. Sulphate, Chromate und Vanidinate der Basen $\dot{R}$.

„ B. Doppelsalze dieser Säuren mit den Basen $\dot{R}$.

„ C. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $(\dot{R}\dddot{R})$ und $\dddot{R}$.

Classe X.

„ A. Phosphate, Arseniate und Stibiate der Basen $\dot{R}$.

„ B. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $(\dot{R}\dddot{R})$ und $\dddot{R}$.

Classe XI.

„ A. Titanate, Niobiate, Tantalate, Wolframiate und Molybdäniate der Basen $\dot{R}$.

„ B. Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $(\dot{R}\dddot{R})$ und $\dddot{R}$.

Die *Ordnungen* werden durch die verschiedenen Krystallsysteme charakterisirt. Jede Abtheilung zerfällt demnach in folgende sieben Ordnungen, nämlich:

Ordnung I. Tesserale.
„ II. Tetragonale.
„ III. Hexagonale.
„ IV. Rhombische.
„ V. Monoklinoëdrische.
„ VI. Triklinoëdrische.
„ VII. Unbestimmte, d. h. Mineralien, deren Form noch nicht bekannt ist.

Die *Gruppen* entstehen durch die specifische Form und durch die allgemeine stöchiometrische Constitution ihrer Glieder. Die Aufeinanderfolge der Gruppen wird geregelt durch die Stellung, welche die Radicale ihrer charakteristischen elektropositiven Bestandtheile in der elektrischen Reihe einnehmen, auf die Weise, dass die negativeren vorangehen. Bei gleicher Qualität der Bestandtheile gehen die Verbindungen mit überwiegender Proportion positiver Bestandtheile voran. Die Aufeinanderfolge der Elemente in der elektrischen Reihe wurde wie folgt angenommen:

Sauerstoff.
Fluor.
Chlor.
Brom.
Jod.
Selen.
Schwefel.
Phosphor.
Kohlenstoff.
Boron.
Silicium.
Titan.
Niobium.
Tantal.
Wolfram.
Molybdän.
Osmium.
Tellur.
Arsenik.

Antimon.
Wismuth.
Gold.
Platin.
Iridium.
Rhodium.
Rhuthenium.
Palladium.
Silber.
Quecksilber.
Blei.
Zinn.
Kupfer.
Nickel.
Kobalt.
Eisen.
Chrom.
Mangan.
Kadmium.
Zink.

Uran.
Cer.
Lanthan.
Thorium.
Zirconium.
Aluminium.
Beryllium.
Yttrium.
Magnium.
Calcium.
Strontium.
Baryum.
Lithium.
Natrium.
Kalium.
Wasserstoff.

Die *Sippen* werden durch Eigenthümlichkeiten der Lage der Flächen, so wie durch Differenzen in der Richtung der Hauptspaltungsflächen, bei sonst gleicher Form, gebildet. Beispiele sind die verschiedenen Sippen des triklinoëdrischen Feldspaths und des Pyroxens.

Die *Species* wird begränzt durch die besondere stöchiometrische und heteromere Constitution, so wie durch die besondere Qualität der Bestandtheile der Glieder einer Gruppe. Die Aufeinanderfolge der Species wird ebenfalls durch die Stellung geregelt, welche die Radicale ihrer vorwaltenden oder charakteristischen elektropositiven Bestandtheile in der elektrischen Reihe einnehmen.

Die *Varietät* wird hervorgebracht durch verschiedene Aggregatzustände, namentlich durch den krystallinischen fasrigen oder dichten. Ebenso entstehen Varietäten durch theilweise isomorphe oder heteromere Vertretung einzelner Bestandtheile, so wie durch fremdartige Beimengungen.

Nach diesen Principien ordnen sich die Mineralien wie folgt:

Heteromeres Mineralsystem.

I. Classe: Elemente und Verbindungen isomorpher Elemente unter einander.

Abtheilung A: Elemente.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: R.

1) Demant. C.
2) Gold. Au.
3) Platin. Pt.
4) Iridium. Ir.
5) Tesserales Palladium. Pd.
6) Silber.
7) Quecksilber.
8) Blei.
9) Kupfer.
10) Eisen.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: R.

1) Zinn. Sn.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: R.

1) Graphit. C.
2) Tellur. Te.
3) Arsenik. As.
4) Antimon. Sb.
5) Wismuth. Bi.
6) Hexagonales Palladium. Pd.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: R.

1) Rhombischer Schwefel. S.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: R.

1) Monoklinoëdrischer Schwefel. S.
2) Selen. Se.

Abtheilung B: Verbindungen isomorpher Elemente.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: (R + nR').

1) Electrum (Ag + nAu).
2) Palladium-Gold. (Pd + nAu).
3) Eisen-Platin. (Fe + nPt).
4) Gold-Amalgam. (Au + nHg).
5) Silber-Amalgam. (Ag + nHg).

II. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: (R + nR').

1) Antimon-Arsenik. (Sb + nAs).
2) Osmiridium. (Ir + nOs).

II. Classe: Erze oder Verbindungen von: Te, Bi, Sb, As, Se und S.

Abtheilung A: Telluriüre.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: RTe.

1) Tellursilber. AgTe.
2) Tellurblei. PbTe.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(RQ + nRQ_2)$.
$(a) = RQ$; $(b) = RQ_2$.

1) Blättertellur. R = (Au, Pb); Q = (Te, Sb).
A-Blättertellur. (a).
$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).
$\frac{6}{1}$ do. (a + 6b).

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: (Bi + nQ).
(a) = Bi; (b) = Q.

1) Wismuthtellur. Q = (Te, Se, S).
(Tetradymit.)
$\frac{1}{2}$ Wismuthtellur. (2a + b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{4}{3}$ do. (3a + 4b).
$\frac{3}{2}$ do. (2a + 3b).

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(RQ + nAuQ_3)$.
$(a) = RQ$; $(b) = AuQ_3$.

1) Sylvanit. R = (Ag, Pb); Q = (Te, Sb).
(Schrifterz, Weisstellur).
$\frac{1}{1}$ Sylvanit. (a + b).
$\frac{5}{3}$ do. (3a + 5b).
$\frac{7}{4}$ do. (4a + 7b).
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).

Abtheilung B: Arseniüre und Stibiüre.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $(RAs_2 + nRAs_3)$.

$(a) = RAs_2$; $(b) = RAs_3$.

1) Speiskobalt. R = (Co, Fe, Ni).
(Tesseralkies.)

A-Speiskobalt. (a).
½ do. (2a + b).
1/1 do. (a + b).
B- do. (b).

2) Chloandit. R = (Ni, Co, Fe).
(Stängelkobalt, Weissnickelkies z. Th.).

A-Chloandit. (a).
½ do. (2a + 3b).
⅔ do. (3a + 2b).
1/1 do. (a + b).

II. Gruppe: $(RQ + nRQ_2)$.

$(a) = RQ$; $(b) = RQ_2$.

1) Nickelglanz. R = (Ni, Co, Fe); Q = (As, S).
(Gersdorfit, Amoibit).

½ Nickelglanz. (2a + b).
1/1 do. (a + b).
3/1 do. (a + 3b).
6/1 do. (a + 6b).
B- do. (b).

III. Gruppe: NiQ_2.

1) Antimonnickelglanz. Q = (As, Sb).

IV. Gruppe: $(RAs_2 + \ddot{R})$.

1) Kobaltglanz. R = (Co, Fe).

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: RQ.

1) Antimonnickel. NiSb.
2) Rothnickelkies. NiQ. Q = (As, Sb).

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: Ag_2Sb.

1) Antimonsilber.

II. Gruppe: $(RAs + nRAs_2)$.
$(a) = RAs$; $(b) = RAs_2$.

1) Arsenikkobalt. $R = (Co, Fe)$.
$\frac{1}{1}$ Arsenikkobalt. $(a + b)$.

2) Arseniknickel. $R = (Ni, Fe)$.
(Weissnickelkies z. Th.).
B-Arseniknickel (b).

3) Lölingit. $R = Fe$.
(Arsenikeisen.)
$\frac{1}{1}$ Lölingit. $(a + b)$.
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$.
$\frac{6}{1}$ do. $(a + 6b)$.
B-Lölingit (b).

III. Gruppe: $(RQ + nRQ_2)$.
(a) RQ; (b) RQ_2.

1) Danait. $R = (Co, Fe)$; $Q = (As, S)$.
(Kobaltarsenikkies, Glaukodot).
$\frac{1}{1}$ Danait $(a + b)$.
$\frac{6}{1}$ do. $(a + 6b)$.
$\frac{12}{1}$ do. $(a + 12b)$.

2) Nickelarsenikkies. $R = (Ni, Fe)$; $Q = (As, S.)$
Wie Danait.

3) Arsenikkies. $R = Fe$; $Q = (As, S)$.
(Plinion, Mispickel.)
$\frac{1}{1}$ Arsenikkies. $(a + b)$.
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$.
$\frac{6}{1}$ do. $(a + 6b)$.
B-Arsenikkies. (b).

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: Cu_6As.
1) Algodonit.

II. Gruppe: Cu_3As.
1) Domeykit.
(Condurrit.)

III. Gruppe: (Mn, As).
1) Arsenikmangan.

Abtheilung C: Seleniüre.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: RSe.

1) Selensilber. AgSe.
2) Selenmerkur. HgSe.
3) Lerbachit. RSe. R = (Hg, Pb)
4) Selenblei. PbSe.

II. Gruppe: HgQ.

1) Selenschwefelmerkur. Q = (Se, S).

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: CuSe.

1) Selenkupfer.

II. Gruppe: ($Cu_2Se + AgSe$).

1) Eukaïrit.

III. Gruppe: ($Cu_2Se + nPbSe$).

(a) Cu_2Se; (b) PbSe.

1) Selenkupferblei.

$\frac{2}{1}$ Selenkupferblei. (a + 2b).
$\frac{4}{1}$ do. (a + 4b).
$\frac{5}{1}$ do. (a + 5b).
$\frac{10}{1}$ do. (a + 10b).

Abtheilung D: Einfache Sulphüre.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $\overset{,}{\overline{\mathrm{R}}}$.

1) Harrisit. $\overset{,}{\overline{\mathrm{Cu}}}$.

II. Gruppe: $\overset{,}{\mathrm{R}}$.

1) Silberglanz. $\overset{,}{\mathrm{Ag}}$.
2) Bleiglanz. $\overset{,}{\mathrm{Pb}}$.
3) Cantonit. $\overset{,}{\mathrm{Cu}}$.
4) Manganblende. $\overset{,}{\mathrm{Mn}}$.
5) Zinkblende. $\overset{,}{\mathrm{Zn}}$.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\overset{\prime}{\text{R}}$.

a) Typus des Greenockits.

1) Molybdänglanz. $\overset{\prime}{\text{Mo}}$.

2) Covellin. $\overset{\prime}{\text{Cu}}$.

3) Millerit. $\overset{\prime}{\text{Ni}}$.

4) Magnetkies. $\overset{\prime}{\text{Fe}}$.

5) Greenockit. $\overset{\prime}{\text{Cd}}$.

b) Typus des Zinnobers.

1) Zinnober. $\overset{\prime}{\text{Hg}}$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\overset{\prime}{\text{Cu}}$.

1) Kupferglanz.

II. Gruppe: $\overset{\prime}{\text{Ag}}$.

1) Acanthit.

III. Gruppe: (As, S).

1) Dimorphin.

IV. Gruppe: $\overset{\prime\prime\prime}{\text{R}}$.

a) Typus des Auripigments.

1) Auripigment. $\overset{\prime\prime\prime}{\text{As}}$.

b) Typus des Antimonits.

1) Antimonit. $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Sb}}$.

2) Wismuthglanz. $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Bi}}$.

V. Gruppe: $\overset{\prime\prime}{\text{R}}$.

1) Markasit. $\overset{\prime\prime}{\text{Fe}}$.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\overset{\prime}{\text{As}}$.

1) Realgar.

Abtheilung E: Doppel-Sulphüre.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: (Ꞓu + 2Pb).

1) Cuproplumbit.

II. Gruppe: (Ꞓu + 3Ću).

1) Digenit.

III. Gruppe: (Ꞓu + nḞe).

1) Bornit.

(Buntkupfererz.)

(a) = Ꞓu; (b) = Ḟe.

$\frac{1}{4}$ Bornit. (4a + b).

$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).

$\frac{2}{3}$ do. (3a + 2b).

IV. Gruppe: (Ꞓu + F⃛e).

1) Cuban.

V. Gruppe: (Ŕ + nR⃛).

(a) Ŕ; (b) = R⃛.

1) Kobaltkies. R = (Ni, Co, Cu, Fe).

(Kobaltsulphuret, Carrolit).

A-Kobaltkies. (a) Kobaltsulphuret.
$\frac{1}{3}$ do. (3a + b) Kobaltkies.
$\frac{1}{1}$ do. (a + b) Carrolit.
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b) Kobaltkies.

2) Nickelkies. R = (Ni, Bi, Cu, Co, Fe).

(Nickelwismuthglanz.)

A-Nickelkies. (a)
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: (Ću + nḞe).

(a) = Ću; (b) = Ḟe.

1) Kupferkies.

$\frac{1}{4}$ Kupferkies. (4a + b).
$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\acute{\bar{C}}u + n\acute{A}g)$.

(a) = $\acute{\bar{C}}u$; (b) = $\acute{A}g$.

1) Silberkupferglanz.

$\frac{1}{25}$	Silberkupferglanz.	(25a + b).
$\frac{1}{5}$	do.	(5a + b).
$\frac{1}{4}$	do.	(4a + b).
$\frac{2}{7}$	do.	(7a + 2b).
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b).
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b).

Abtheilung F: Schwefelsalze.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $(\acute{\bar{C}}u\acute{R})_4\overset{\prime\prime\prime}{Q}$.

1) Fahlerz. $\acute{R} = (\acute{A}g, \acute{H}g, \acute{F}e, \acute{Z}n)$; $\overset{\prime\prime\prime}{Q} = (\overset{\prime\prime\prime}{A}s, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b)$.

II. Gruppe: $(\acute{\bar{C}}u\acute{R})_2\overset{\prime\prime\prime}{A}s$.

1) Dufrenoysit. $\acute{R} = (\acute{A}g, \acute{P}b, \acute{F}e)$.

III. Gruppe: $\acute{R}_2\overset{\prime\prime\prime}{Q}$.

1) Brongniartin. $\acute{R} = (\acute{A}g, \acute{P}b)$; $\overset{\prime\prime\prime}{Q} = (\overset{\prime\prime\prime}{A}s, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b)$.

IV. Gruppe: $(\acute{\bar{C}}u\acute{R})_2\overset{\prime\prime}{S}n$.

1) Zinnkies. $\acute{R} = (\acute{Z}n, \acute{F}e)$.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\acute{R}_9\overset{\prime\prime\prime}{Q}$.

1) Polybasit. $\acute{R} = (\acute{A}g, \acute{C}u)$; $\overset{\prime\prime\prime}{Q} = (\overset{\prime\prime\prime}{A}s, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b)$.

II. Gruppe: $\acute{R}_3\overset{\prime\prime\prime}{Q}$.

1) Rothgültigerz. $\acute{R} = \acute{A}g$; $\overset{\prime\prime\prime}{Q} = (\overset{\prime\prime\prime}{A}s, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b)$.

III. Gruppe: $(\acute{A}g_3\overset{\prime\prime\prime}{A}s + \acute{A}g_3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{A}s)$.

1) Xanthokon.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\acute{A}g_6\overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b$.

1) Stephanit.

(Melanglanz, Sprödglaserz.)

II. Gruppe: $\acute{Ag}_6\dddot{Bi}$.

1) Silberwismutherz.

III. Gruppe: $\acute{R}_5\dddot{Fe}$.

1) Sternbergit. $\acute{R} = (\acute{Ag}, \acute{Fe})$.

IV. Gruppe: $\acute{Pb}_6\dddot{Sb}$.

1) Kilbrickenit.

V. Gruppe: $\acute{Pb}_5\dddot{Q}$.

1) Geokronit. $\dddot{Q} = (\dddot{Sb}, \dddot{As})$.

VI. Gruppe: $\acute{Cu}_3\dddot{Bi}$.

1) Wittichenit.
(Kupferwismuthglanz.)

VII. Gruppe: $(\acute{Cu}\acute{Pb})_3\dddot{Bi}$.

1) Nadelerz.

VIII. Gruppe: $(\acute{Cu}\acute{Pb})_3\dddot{Sb}$.

1) Bournonit.

IX. Gruppe: $(\acute{Cu}\acute{Pb})_3\ddot{\dddot{Q}}$.

1) Wölchit. $\ddot{\dddot{Q}} = (\ddot{\dddot{As}}, \ddot{\dddot{Sb}})$.
(Antimonkupferglanz.)

X. Gruppe: $(\acute{Cu}\acute{R})_3\ddot{\dddot{As}}$.

1) Enargit. $\acute{R} = (\acute{Pb}, \acute{Fe})$.

XI. Gruppe: $(\acute{R}_3\dddot{Q} + n\acute{R}\dddot{Q})$.

$(a) = \acute{R}_3\dddot{Q}$; $(b) = \acute{R}\dddot{Q}$

1) Binnit. $\acute{R} = \acute{Pb}$; $\dddot{Q} = \dddot{As}$.
(Skleroklas, Arsenomelan.)

$\frac{3}{1}$ Binnit. $(a + 3b)$.

$\frac{4}{1}$ do. $(a + 4b)$.

$\frac{9}{1}$ do. $(a + 9b)$.

2) Freieslebenit. $\acute{R} = \acute{Ag}, \acute{Pb}$; $\dddot{Q} = \dddot{Sb}$.
(Schilfglaserz.)

$\frac{1}{3}$ Freieslebenit. $(3a + b)$.

$\frac{1}{8}$ do. $(8a + b)$.

3) Jamesonit. $\acute{R} = \acute{P}b$; $\dddot{Q} = \dddot{S}b$.
(Heteromorphit, Federerz, Boulangerit, Plumbostib, Embrithit, Zinkenit.)

A-Jamesonit. (a)
$\frac{1}{7}$ do. (6a + b).
$\frac{1}{4}$ do. (3a + b).
$\frac{1}{3}$ do. (2a + b).
$\frac{2}{3}$ do. (a + 2b).
B-Jamesonit. (b). Zinkenit.

4) Kobellit. $\acute{R} = (\acute{P}b, \acute{F}e)$; $\dddot{Q} = (\dddot{S}b, \dddot{B}i)$.
$\frac{1}{2}$ Kobellit. (a + b).

5) Chiavatit. $\acute{R} = \acute{P}b$; $\dddot{Q} = \dddot{B}i$.
$\frac{1}{2}$ Chiavatit. (a + b).

XII. Gruppe: $\acute{C}u\dddot{S}b$.
1) Kupferantimonglanz.

XIII. Gruppe: $\acute{C}u\dddot{B}i$.
1) Emplectit.

XIV. Gruppe: $(\acute{F}e_2\dddot{S}b + n\acute{F}e_2\dddot{S}b_2)$.
(a) = $\acute{F}e_2\dddot{S}b$; (b) = $\acute{F}e_2\dddot{S}b_2$.
1) Berthierit.
$\frac{1}{5}$ Berthierit. (4a + b).
$\frac{1}{3}$ do. (2a + b).
$\frac{1}{2}$ do. (a + b).
$\frac{6}{7}$ do. (a + 6b).

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\acute{A}g_4\dddot{S}b_3$.
1) Miargyrit.

II. Gruppe: $(\acute{A}g + n\dddot{A}s)$.
1) Rittingerit.
2) Feuerblende.

III. Gruppe: $\acute{P}b_4\dddot{S}b_3$.
1) Plagionit.

Abtheilung G: Oxysulphurete.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

1) Antimonblende. $(2\overset{'''}{\mathrm{Sb}} + \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{b})$.

2) Karelinit. $(\overset{'}{\mathrm{Bi}}\dddot{\mathrm{Bi}})$.

3) Rezbanyit. $(\overset{'}{\mathrm{Cu}}\overset{'}{\mathrm{Pb}})_2\overset{'}{\mathrm{Bi}}_3 + 2\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}}$.

4) Voltzin. $(4\overset{'}{\mathrm{Zn}} + \dot{\mathrm{Zn}})$.

III. Classe: Haloide oder Verbindungen von: Fl, Cl, Br und J.

Abthheilung A: Einfache Haloide.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: RQ.

1) Chlorsilber. AgCl.
2) Embolit. AgQ . Q = (Cl, Br.)
3) Bromsilber. AgBr.
4) Flussspath. CaFl.
5) Kochsalz. NaCl.
6) Sylvin. KCl.
7) Salmiak. AmCl.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: Hg_2Cl.

1) Chlormerkur.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: AgJ.

1) Jodsilber.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: RQ.

1) Jodmerkur. HgJ.
2) Cotunnit. PbCl.

II. Gruppe: $AlFl_3$.

1) Fluellit.

Abtheilung B: Doppel-Haloide.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(12RFl + \mathrm{Ce}Fl_3)$.

1) Yttrocerit. R = (Ce, La, Y, Ca).

II. Gruppe: $\dddot{\mathrm{R}}$.

1) Wolframocker. $\dddot{\mathrm{W}}$.

2) Molybdänocker. $\dddot{\mathrm{Mo}}$.

III. Gruppe: $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Sb}} + 5\dot{\mathrm{H}}$.

1) Volgerit.

IV. Gruppe: $\dddot{\mathrm{R}} + n\dot{\mathrm{H}}$.

1) Antimonocker. $\dddot{\mathrm{Sb}} + n\dot{\mathrm{H}}$.

2) Wismuthocker. $\dddot{\mathrm{Bi}} + n\dot{\mathrm{H}}$.

V. Gruppe: $\dot{\mathrm{Pb}}$.

1) Jossait.
(Glätte.)

VI. Gruppe: $(\dddot{\mathrm{Fe}} + n\dot{\mathrm{H}})$.

1) Turgit. $\dddot{\mathrm{Fe}}_2 + \dot{\mathrm{H}}$.

2) Brauneisenstein. $\dddot{\mathrm{Fe}}_2 + 3\dot{\mathrm{H}}$.

a) Fasriger Brauneisenstein.

b) Dichter Brauneisenstein.

c) Erdiger Brauneisenstein.

d) Bohnerz.

e) Raseneisenstein.

3) Gelbeisenstein. $\dddot{\mathrm{Fe}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.
(Xanthosiderit.)

4) Quellerz. $\dddot{\mathrm{Fe}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

VII. Gruppe: $\dddot{\mathrm{U}} + n\dot{\mathrm{H}}$.

1) Uranocker.
(Gummierz.)

Abtheilung B: Doppel-Oxyde derselben Radicale.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $\dot{\mathrm{Mn}}_2\ddot{\mathrm{Mn}}$.

1) Hausmannit.

II. Gruppe: $\dot{\mathrm{Mn}}\ddot{\mathrm{Mn}}$.

1) Braunit.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $\dot{\mathrm{Pb}}_2\ddot{\mathrm{Pb}}$.

1) Mennige.

IV. Classe: Oxyde.

Abtheilung A: Einfache Oxyde.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $\dddot{\bar{R}}$.

1) Arsenit. $\dddot{\bar{A}}s$.

2) Senarmontit. $\dddot{\bar{S}}b$.

3) Martit. $\dddot{\bar{F}}e$.

II. Gruppe: $\dot{\bar{C}}u$.

1) Cuprit.
(Rothkupfererz.)

a) Krystallisirter Cuprit.
b) Fasriger Cuprit oder Chalcotrichit.
c) Dichter Cuprit.

III. Gruppe: $\dot{R}$.

1) Melaconit. $\dot{C}u$.

2) Periklas. $\dot{M}g$.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $\ddot{R}$.

a) Typus des Anatases.
1) Anatas. $\ddot{T}i$.

b) Typus des Rutils.
1) Rutil. $\ddot{T}i$.
2) Kassiterit. $\ddot{S}n$.
(Zinnstein.)

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\ddot{S}i$.
Kiesel.

1) Krystallisirter Kiesel.
a) Bergkrystall.
b) Amethyst.
c) Eisenkiesel.
d) Quarz.
aa) Gemeiner Quarz.
bb) Milchquarz.
cc) Rosenquarz.

a) Zinkspinell. $\dot{\text{R}} < \dot{\text{Zn}}$.
(Gahnit, Dysluit, Kreittonit, Automolith.)

b) Eisenspinell. $\dot{\text{R}} < \dot{\text{Fe}}$.
(Pleonast, Hercinit, Ceylonit.)

c) Talkspinell. $\dot{\text{R}} < \dot{\text{Mg}}$.
(Edler Spinell, Chlorospinell.)

II. Gruppe: $\dot{\text{Mg}}_3\dddot{\text{B}}_4$.
1) Boracit.

III. Gruppe: $(\dot{\text{Ca}}, \dddot{\text{B}})$.
1) Rhodizit.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dot{\text{H}}\dddot{\text{R}}$.
1) Manganit. $\dddot{\text{R}} = \dddot{\text{Mn}}$.
2) Göthit. $\dddot{\text{R}} = \dddot{\text{Fe}}$.
3) Diaspor. $\dddot{\text{R}} = \dddot{\text{Al}}$.

II. Gruppe: $\dot{\text{Be}}\dddot{\text{Al}}$.
1) Chrysoberyll.

Abtheilung B: Gewässerte Spinelloide.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\dot{\text{Mg}}_6\dddot{\text{Al}} = 15\dot{\text{H}}$.
1) Völcknerit.
(Hydrotalcit.)

II. Gruppe: $\dot{\text{Mg}}_9\dddot{\text{Al}}_2 + 12\dot{\text{H}}$.
1) Houghit.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{Al}} + 2\dot{\text{H}}) + 11$ p. C. SiFl_2.
1) Prosopit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{B}}_2 + 10\dot{\text{H}}$.
1) Borax.

II. Gruppe: $\dot{\text{Am}}\dddot{\text{B}}_4 + 4\dot{\text{H}}$.
1) Larderellit.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $\ddot{\bar{Fe}}\dddot{\bar{B}}_3 + 34\dot{\bar{H}}$.

1) Lagunit.

II. Gruppe: $\dot{R}_3\dddot{\bar{B}}_4 + 9\dot{\bar{H}}$.

1) Talk-Hydroboracit. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$.

III. Gruppe: $\dot{R}_3\dddot{\bar{B}}_5 + 10\dot{\bar{H}}$.

1) Natron-Hydroboracit. $\dot{R} = (\dot{Na}, \dot{Ca})$.

IV. Gruppe: $\dot{Ca}\dddot{\bar{B}}_2 + 6\dot{\bar{H}}$.

1) Kalk-Hydroboracit.

V. Gruppe: $\dot{Ca}\dddot{\bar{B}}_2 + 4\dot{\bar{H}}$.

1) Bechit.

VI. Classe: Silicate.

Abtheilung A: Silicate mit vorwaltenden einatomigen Basen.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $\dot{Mn}_2\ddot{Si}$.

1) Tephroit.

II. Gruppe: $\dot{Th}_2\ddot{Si} + n\dot{\bar{H}}$.

1) Thorit.

(a) $= \dot{Th}_2\ddot{Si}$; (b) $= \dot{\bar{H}}$.

$\frac{4}{3}$ Thorit. (3a + 4b). Orangit.

$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b). Gem. Thorit.

III. Gruppe: $\dot{Zr}_2\ddot{Si}$.

1) Zirkon.

IV. Gruppe: $3B_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}$.

1) Malakon. $B = \dot{Zr}$.

2) Oerstedtit. $B = (\dot{Zr}, \ddot{Ti})$.

V. Gruppe: $\dot{Zr}_4\ddot{Si}_3$.

1) Auerbachit.

VI. Gruppe: $2\dot{R}_4\ddot{Si}_3 + 5\dot{\bar{H}}$.

1) Tachyaphaltit. $\dot{R} = (\dot{Zr}, \dot{Th})$.

VII. Gruppe: $(\dot{Ca}_3\ddot{Si}_4 + 4\dot{\bar{H}})$.

1) Gurolith.

VIII. Gruppe: $\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H} + n\dot{K}\ddot{S}i_3$.

(a) = $\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}$); (b) = $\dot{K}\ddot{S}i_7$.

1) Apophyllit.
(Xylochlor.)

$\frac{1}{4}$ Apophyllit. (4a + b).
$\frac{2}{9}$ do. (9a + 2b).
$\frac{1}{5}$ do. (5a + b).

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\dot{C}u\ddot{S}i + \dot{H}$.

1) Dioptas.

II. Gruppe: $\dot{F}e_4\ddot{S}i_3 + 2\dot{H} + xCl$.

1) Pyrosmalit.

III. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{S}i$.

1) Willemit. $\dot{R} = \dot{Z}n$.
2) Troostit. $\dot{R} = (\dot{Z}n, \dot{M}n)$.
3) Phenakit. $\dot{R} = \dot{B}e$.

IV. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{S}i + n\dot{H}$.

1) Cerit. $\dot{R} < (\dot{C}e, \dot{Z}n)$.

(a) = $\dot{R}_2\ddot{S}i$; (b) = $\dot{H}$.

$\frac{1}{1}$ Cerit. (a + b).
$\frac{3}{2}$ do. (2a + 3b).

V. Gruppe: $\dot{R}\ddot{S}i$.

1) Eudialith. $\dot{R} = (\dot{Z}r, \dot{N}a, \dot{C}a, \dot{F}e)$.
(Eukolith.)

VI. Gruppe: $3\dot{R}\ddot{S}i + 2\dot{H}$.

1) Kataplejit. $\dot{R} < (\dot{Z}r, \dot{N}a)$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dot{Z}n\ddot{S}i + \dot{H}) + n(2\dot{Z}n_2\ddot{S}i + 3\dot{H})$.

(a) = $(\dot{Z}n\ddot{S}i + \dot{H})$; (b) = $(2\dot{Z}n_2\ddot{S}i + 3\dot{H})$.

1) Zinksilicat.

A-Zinksilicat. (a).
$\frac{1}{4}$ do. (4a + b).
$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
B-Zinksilicat. (b).

II. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{Si}$.

a) Typus des Batrachits.

1) Knebelit. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Fe})$.

2) Batrachit. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$.

b) Typus des Peridots.

1) Fayalit. $\dot{R} = \dot{Fe}$.

2) Chrysolith. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$.
(Olivin, Hyalosiderit, Boltonit).

3) Forsterit. $\dot{R} = \dot{Mg}$.

4) Monticellit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

III. Gruppe: $\dot{Mg}_2\ddot{Si} + n\dot{Mg}_3MgFl$.

1) Humit.

$(a) = \dot{Mg}_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{Mg}_3MgFl$.

$\frac{1}{3}$ Humit. $(9a + b)$.

$\frac{1}{2}$ do. $(6a + b)$.

$\frac{1}{3}$ do. $(5a + b)$.

IV. Gruppe: $\dot{Mg}_2\ddot{Si} + n\dot{Mg}MgFl$.

1) Chondrodit.

$(a) = \dot{Mg}_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{Mg}MgFl$.

$\frac{1}{3}$ Chondrodit. $(3a + b)$.

V. Gruppe: $(2\dot{R}_2\ddot{Si} + \dot{H})$.

1) Villarsit. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Fe})$.

VI. Gruppe: $(B(\dot{H}))_2\ddot{Si}$.

1) Serpentin. $B < (\dot{Mg}, \dot{Fe}, \dddot{Al})$.

a) Krystallisirter rhombischer Serpentin.
b) Schiefriger Serpentin oder Antigorit.
c) Fasriger Serpentin oder Chrysotil.
d) Dichter Serpentin.
(Deweylith, Gymnit, Williamsit, Vorhauserit).

VII. Gruppe: $2\dot{Mg}\ddot{Si} + \dot{H}$.

1) Pikrosmin.

VIII. Gruppe: $(3\dot{Ca}\ddot{Si} + \dot{Be}_3\ddot{Si}_2) + NaFl$.

1) Leucophan.
(Melinophan.)

IX. Gruppe: $(\dot{Ca}\ddot{Si}_2 + \dot{Ca}\dddot{B} + \dot{H})$.

1) Datolith.

X. Gruppe: ($\dot{C}a\ddot{S}i_2 + \dot{C}a\ddot{\ddot{B}} + 2\dot{H}$).

1) Botryolith.

XI. Gruppe: $\dot{C}a\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$.

1) Okenit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $B_3\ddot{S}i_2$.

1) Gadolinit. $B = (\dot{Y}, \dot{B}e, \dot{C}e, \dot{F}e)$.

2) Euklas. $B = (\dot{B}e, \ddot{\ddot{A}}l)$.

II. Gruppe: $B_2\ddot{S}i + nB_2\ddot{S}i_3$.

$(a) = B_2\ddot{S}i$; $(b) = B_2\ddot{S}i_3$.

Pyroxen.

I. Sippe: Hypersthen.

Spaltbar $\infty P \infty$ sehr vollkommen, ∞P deutlich, $(\infty P \infty)$ undeutlich.

1) Eisen-Talk-Hypersthen oder Paulit. $B < (\dot{F}e, \dot{M}g)$.

$\frac{3}{8}$ Paulit. $(5a + 3b)$.

$\frac{2}{5}$ do. $(3a + 2b)$.

$\frac{4}{9}$ do. $(5a + 4b)$.

$\frac{4}{7}$ do. $(3a + 4b)$.

2) Eisen-Natron-Hypersthen oder Aegyrin. $B < (\dot{F}e, \dot{N}a)$.

$\frac{2}{5}$ Aegyrin. $(3a + 2b)$.

3) Natron-Hypersthen oder Akmit. $B = (\dot{N}a, \ddot{\ddot{F}}e)$.

$\frac{5}{8}$ Akmit. $(3a + 5b)$.

4) Lithion-Hypersthen oder Spodumen. $B = (\dot{L}i, \ddot{\ddot{A}}l)$.

$\frac{2}{5}$ Spodumen. $(3a + 2b)$.

$\frac{4}{9}$ do. $(5a + 4b)$.

$\frac{1}{2}$ do. $(a + b)$.

$\frac{4}{7}$ do. $(3a + 4b)$.

II. Sippe: Augit.

Spaltbar ∞P vollkommen, $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ undeutlich.

1) Mangan-Augit.

$\frac{1}{2}$ Mangan-Augit. $(a + b)$.

a) Rhodonit. $B < \dot{M}n$.

b) Fowlerit. $B < (\dot{M}n, \dot{Z}n)$.

c) Jeffersonit. $B < (\dot{M}n, \dot{F}e, \dot{Z}n)$.

d) Bustamit. $B < (\dot{M}n, \dot{C}a)$.

2) Eisen-Talk-Augit oder Hedenbergit. B $<$ ($\dot{Fe}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$).

$\frac{1}{1}$ Hedenbergit. (a + b).
$\frac{4}{5}$ do. (4a + 5b).
$\frac{3}{5}$ do, (3a + 5b).

3) Eisen-Kalk-Talk-Augit. B $<$ ($\dot{Fe}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$).
(Gemeiner Augit, Breislakit.)

$\frac{2}{1}$ Augit. (2a + b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{4}{5}$ do. (4a + 5b).

4) Kalk-Talk-Augit oder Diopsid. B $<$ ($\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Al}$).
(Baikalit, Fassait, Pyrgon.)

$\frac{5}{4}$ Diopsid. (5a + 4b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{3}{5}$ do. (3a + 5b).

5) Talk-Augit oder Eustatit. B $<$ $\dot{Mg}$.

$\frac{5}{4}$ Eustatit. (5a + 4b).

III. Sippe: Salit.

Spaltbar 0P vollkommen, ∞P deutlich.

1) Talk-Kalk-Salit oder Malakolith. B $<$ ($\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Al}$).
Wie Diopsid.

IV. Sippe: Amphibol.

Spaltbar ∞P2 vollkommen, ∞P∞ und (∞P∞) undeutlich.

1) Mangan-Amphibol. B $<$ $\dot{Mn}$.

$\frac{3}{4}$ Mangan-Amphibol. (3a + 4b).

2) Eisen-Amphibol oder Danemorit. B $<$ $\dot{Fe}$.

$\frac{1}{1}$ Danemorit. (a + b).

3) Eisen-Natron-Amphibol oder Arfvedsonit. B $<$ ($\dot{Fe}$, $\dot{Na}$).

$\frac{3}{4}$ Arfvedsonit. (3a + 4b).

4). Eisen-Kalk-Talk-Amphihol oder Hornblende.
B $<$ ($\dot{Fe}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Al}$).
(Carinthin, Pargasit, Calamit, Uralit, Basaltische Hornblende.)

A-Hornblende. (a).
$\frac{7}{1}$ do. (7a + b.
$\frac{6}{1}$ do. (6a + b).
$\frac{5}{1}$ do. (5a + b).
$\frac{3}{1}$ do. (3a + b).
$\frac{4}{3}$ do. (4a + 3b).

5) **Kalk-Talk-Amphibol oder Grammatit.** B $<$ ($\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dddot{A}l$).

(Strahlstein, Nordenskiöldit, Tremolith, Rophilith.)

$\frac{1}{6}$ Grammatit. (6a + b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{5}{4}$ do. (4a + 5b).
$\frac{3}{2}$ do. (2a + 3b).
$\frac{5}{3}$ do. (3a + 5b).
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).

III. Gruppe: $(B(\dot{H}))_2\ddot{Si} + n(B(\dot{H}))_2\ddot{Si}_3$.

(a) = $(B(\dot{H}))_2\ddot{Si}$; (b) = $(B(\dot{H}))_2\ddot{Si}_3$.

Pyroxenoide.

A. Krystallisirte Pyroxenoide.

I. Sippe: Diallag.

Spaltbar $\infty P \infty$ sehr vollkommen, $(\infty P \infty)$ und ∞P weniger deutlich.

1) **Eisen-Talk-Diallag oder Bronzit.** B $<$ ($\dot{M}g$, $\dot{F}e$).

(Pitkärantit z. Th. Traversellit z Th.)

$\frac{2}{3}$ Bronzit. (3a + 2b).
$\frac{3}{4}$ do. (4a + 3b).
$\frac{4}{5}$ do. (5a + 4b).

2) **Talk-Diallag oder Schillerspath.** B $<$ $\dot{M}g$.

(Monoklinoëdrischer Serpentin, Marmolith.)

A-Schillerspath. (a).
$\frac{1}{10}$ do. (10a + b).

3) **Kalk-Talk-Diallag.** B $<$ ($\dot{C}a$, $\dot{M}g$).

(Gemeiner Diallag, Smaragdit.)

$\frac{1}{2}$ Diallag. (2a + b).
$\frac{3}{5}$ do. (5a + 3b).
$\frac{3}{4}$ do. (4a + 3b).

II. Sippe: Anthophyllit.

Spaltbar $\infty P \infty$, $\infty P 2$ und $(\infty P \infty)$.

1) **Eisen-Talk-Anthophyllit.** B $<$ ($\dot{F}e$, $\dot{M}g$).

(Gemeiner Anthophyllit, Commingtonit, Traversellit z. Th., Pitkärantit z. Th).

$\frac{4}{5}$ Anthophyllit. (5a + 4b).
$\frac{5}{4}$ do. (4a + 5b).
$\frac{4}{3}$ do. (3a + 4b).
$\frac{3}{2}$ do. (2a + 3b).

2) Kalk-Anthophyllit. $B < (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

$\frac{1}{1}$ Kalk-Anthophyllit. $(a + b)$.

III. Sippe: Talk.

Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung, weniger deutlich nach einigen anderen Richtungen. $\infty P 2$ $125^0 50'$ (Scheerer.)

1) Gemeiner Talk. $B < \dot{Mg}$.
(Talkoid.)

$\frac{3}{5}$ Talk. $(5a + 3b)$.
$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$.
$\frac{4}{3}$ do. $(3a + 4b)$.
$\frac{3}{2}$ do. $(2a + 3b)$.
$\frac{5}{3}$ do. $(3a + 5b)$.
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$
B-Talk. (b).

B. Fasrige Pyroxenoide oder Asbeste.

1) Eisen-Natron-Asbest oder Krokydolith. $B < (\dot{Fe}, \dot{Na})$

$\frac{3}{2}$ Krokydolith. $(2a + 3b)$.
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$.

2) Kalk-Talk-Asbest. $B < (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \ddot{Al})$.
(Gemeiner Asbest, Bergkork.)

$\frac{1}{1}$ Asbest. $(a + b)$.

3) Talk-Asbest. $B < \dot{Mg}$.

$\frac{4}{3}$ Talk-Asbest. $(3a + 4b)$.

C. Dichte Pyroxenoide.

1) Nephrit. $B < (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

$\frac{1}{1}$ Nephrit. $(a + b)$.

2) Speckstein. $B < (\dot{Mg}, \ddot{Al})$.
(Topfstein, Meerschaum, Neolith.)

$\frac{1}{5}$ Speckstein. $(5a + b)$. }
$\frac{1}{4}$ do. $(4a + b)$. } Neolith.
$\frac{1}{3}$ do. $(3a + b)$. }
$\frac{5}{4}$ do. $(4a + 5b)$. Topfstein.
$\frac{5}{3}$ do. $(3a + 5b)$. } Speckstein und
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$. } Meerschaum.

IV. Gruppe: $\dot{Ca}\ddot{Si}$.

1) Wollastonit.

V. Grupp: $4\dot{Ca}\ddot{Si} + (\dot{R}\ddot{Si} + \dot{H})$.

1) Stellit. $\dot{R} = \dot{Mg}$.

2) Pektolith. $\dot{R} = \dot{Na}$.

VI. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $(B_2\ddot{Si} + nB_2\ddot{Si}_3)$.

(a) = $B_2\ddot{Si}$; (b) = $B_2\ddot{Si}_3$.

Babingtonite.

1) Pajsbergit. $B < (\dot{Mn}, \dot{Ca})$.

$\frac{3}{4}$ Pajsbergit. (4a + 3b).

2) Babingtonit. $B < (\dot{Fe}, \dot{Ca})$.

$\frac{3}{1}$ Babingtonit. (a + 3b).

3) Danburit. $B = (\dddot{B}, \dot{Ca})$.

A-Danburit. (a).

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b).

4) Pyrallotith. $B = (\dot{Ca}, \dot{Mg} (\dot{H}))$.

$\frac{3}{1}$ Pyrallotith. (a + 3b).

VII. Ordnung. Unbestimmte.

I. Gruppe: $\dot{Ca}\ddot{Si}_m + n\dot{H}$).

1) Kieselkupfer.

II. Gruppe: $2(\dot{Cu}\ddot{Si}_3 + 15\dot{H}) + \dot{Cu}_2\dddot{P}$.

1) Demidowit.

III. Gruppe: $\dot{Ni}\ddot{Si}_m + n\dot{H}$.

1) Kieselnickel.

IV. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{Si}_3 + 12\dot{H}$.

1) Chlorophäit. $\dot{R} < (\dot{Fe}, \dot{Mg})$.

V. Gruppe: $\dot{R}\ddot{Si}_m + n\dot{H}$.

1) Glaukonit. $\dot{R} < (\dot{Fe}, \dot{K})$.
(Grünerde.)

VI. Gruppe: $\dot{Mg}\ddot{Si}_m + n\dot{H}$.

1) Kieseltalk.
(Pikrophyll, Hydrophit, Kerolit, Dermatin, Aphrodit, Retinalith, Saponit.)

Abtheilung B: Silicate der Basen: $(\dot{R}\dddot{R})(\dot{R}\dddot{R}\dot{R})$ und $(\dot{R}\ddot{R})$.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_8\ddot{Si}_3 + \dot{H}$.

1) Tritomit. $\dot{R} = (\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Ca})$; $\dddot{R} = (\dddot{Ce}, \dddot{Al})$.

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$.

1) Granat.

a) Chrom-Granat oder Uwarowit. $\dddot{R} = (\dddot{Cr}, \dddot{Al})$.

b) Eisen-Granat oder Aplom. $\dddot{R} = (\dddot{Fe}, \dddot{Al})$.
(Colophonit.)

c) Thon-Granat. $\dddot{R} = \dddot{Al}$.

aa) Chrom-Thon-Granat oder Pyrop. $\dot{R} = (\dot{Cr}, \dot{Ca})$.

bb) Eisen-Thon-Granat oder Almandin. $\dot{R} < \dot{Fe}$.

cc) Mangan-Thon-Granat. $\dot{R} < \dot{Mn}$.

dd) Kalk-Thon-Granat. $\dot{R} < \dot{Ca}$.
(Kaneelstein, Essonit, Rumanzowit, Grossular.)

ee) Talk-Thon-Granat oder Melanit. $\dot{R} < \dot{Mg}$.

III. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + nX$.

1) Helvin. $3\dot{R}_2\ddot{Si} + \dot{Mn}$. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Fe}; \dot{Be})$.

2) Shorlamit. $3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{Ca}\ddot{Ti}_2$. $\dot{R} = \dot{Ca}$; $\dddot{R} = \dddot{Fe}$.
(Ivaarit.)

3) Hauyn. $3(\dot{R}\dddot{Al})_2\ddot{Si} + \dot{Ca}\dddot{S}$. $\dot{R} < \dot{Ca}$.

4) Sodalith. $6(\dot{R}\dddot{Al})_2\ddot{Si} + NaCl$. $\dot{R} < \dot{Na}$.

5) Nosean. $6(\dot{R}\dddot{Al})_2\ddot{Si} + \dot{Na}\dddot{S}$. $\dot{R} < \dot{Na}$.

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{H} + n\dot{Na}\dddot{S}$.
$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{H}$; $(b) = \dot{Na}\dddot{S}$.

1) Ittnerit.

$\frac{1}{15}$ Ittnerit. $(15a + b)$.

$\frac{1}{9}$ do. $(9a + b)$.

V. Gruppe: $6(\dot{R}\dddot{Al})_3\ddot{Si}_2 + \dot{Na}\dddot{S}$.

1) Lasurstein. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$.

a) Blauer Lasurstein.

b) Violetter Lasurstein.

c) Skolopsit. Grau.

VI. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\dddot{Si} + \dot{\bar{H}}$.

1) Analcim.

a) Talk-Analcim. $\dot{R} = \dot{Mg}$.

b) Natron-Analcim. $\dot{R} = \dot{Na}$.

(Cuboit, Eudnophit.)

VII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si}$.

1) Leucit. $\dot{R} < \dot{K}$; $\dddot{\bar{R}} = \dddot{\bar{Al}}$.

(Berzelin.)

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_3\ddot{Si}$.

1) Gehlenit. $\dot{R} < (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + n\dot{\bar{H}}$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{\bar{H}}$.

1) Idokras.

a) Kupfer-Idokras oder Cyprin. $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Ca})$.

b) Eisen-Idokras. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca})$.

c) Mangan-Idokras. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca})$.

d) Talk-Idokras oder Frugardit. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$.

e) Kalk-Idokras oder Vesuvian. $\dot{R} < \dot{Ca}$.

A-Vesuvian. (a).

$\frac{1}{6}$ do. $(6a + b)$.

$\frac{2}{9}$ do. $(9a + 2b)$.

$\frac{1}{4}$ do. $(4a + b)$.

f) Natron-Idokras oder Jewreinowit. $\dot{R} = (\dot{Na}, \dot{Ca})$.

III. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si}$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$; $(b) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si}$.

Wernerite.

1) Talk-Wernerit oder Humboldtilith. $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{Ca})$.

(Melilith, Sommervillit.)

A-Humboldtilith. (a). Melilith.

$\frac{1}{3}$ do. $(3a + b)$. Humboldtilith.

2) Kalk-Wernerit oder Skapolith. $\dot{R} < (\dot{Ca}, \dot{Na})$.

a) Krystallisirte Skapolithe.

(Sarkolith, Mejonit, Stroganowit, Nuttalith, Eckebergit, Couzeranit, Dipyr.)

A-Skopolith. (a). Sarkolith, Mejonit.

$\frac{1}{3}$ do. $(3a + b)$. Mejonit.

$\frac{1}{2}$ Skapolith. $(2a + b)$. Skapolith.
$\frac{2}{3}$ do. $(3a + 2b)$. Stroganowit.
$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$. Skapolith.
$\frac{4}{3}$ do. $(3a + 4b)$. } Skapolith, Ecke-
$\frac{3}{2}$ do. $(2a + 3b)$. } bergit, Nuttalith.
$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$. Couzeranit.
$\frac{3}{1}$ do. $(a + 3b)$. Skapolith.
$\frac{6}{1}$ do. $(a + 6b)$. Dipyr.
$\frac{12}{1}$ do. $(a + 12b)$. Skapolith.

b) Dichter Skapolith oder Saussurit.
(Glaukolith.)

A-Saussurit. (a). } Saussurit.
$\frac{1}{6}$ do. $(6a + b)$. } Saussurit.
$\frac{1}{3}$ do. $(3a + b)$. Glaukolith.
$\frac{2}{3}$ do. $(3a + 2b)$. Saussurit.
$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$. } Glaukolith.
$\frac{3}{2}$ do. $(2a + 3b)$. } Glaukolith.

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_4\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}$.

1) Edingtonit. $\dot{R} = \dot{B}a$; $\dddot{R} = \dddot{A}l$.

V. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_4\ddot{S}i_5 + 9\dot{H}$.

1) Faujasit. $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{N}a)$.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $(\dot{B}e\dddot{A}l)\ddot{S}i$.

1) Beryll.
(Smaragd.)

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_6\ddot{S}i_4$.

1) Turmalin. $\dddot{R} < (\dddot{A}l, \dddot{B})$.
a) Eisen-Turmalin. $\dot{R} < \dot{F}e$.
b) Mangan-Turmalin. $\dot{R} < \dot{M}n$.
c) Talk-Turmalin. $\dot{R} < \dot{M}g$.
d) Lithion-Turmalin. $\dot{R} < \dot{L}i$.

III. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R}(\dot{H}))_3\ddot{S}i$.

1) Xanthophyllit. $\dot{R} < \dot{M}g$.
(Brandisit, Seybertit, Disterrit.)

27*

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{\bar{H}}))_6\ddot{Si}$.

1) Holmit. $\dot{R} < \dot{Mg}$.
(Clintonit, Chrysophan.)

V. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{\bar{H}}))_3\ddot{Si}$.

1) Aphrosiderit. $\dot{R} < \dot{Fe}$.

VI. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_4\ddot{Si} + 2\dot{\bar{H}} + n(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}})$.
$(a) = ((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_4\ddot{Si} + 2\dot{\bar{H}})$; $(b) = ((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}})$.

Einaxige Chloride.

1) Cronstedtit. $\dot{R} < \dot{Fe}$; $\dddot{\bar{R}} < \dddot{\bar{Fe}}$.
(Owenit, Thuringit, Sideroschisolith ?)

$\frac{1}{2}$ Cronstedtit. $(2a + b)$.

2) Leuchtenbergit. $\dot{R} < \dot{Mg}$; $\dddot{\bar{R}} < \dddot{\bar{Al}}$.
(Pennin.)

$\frac{1}{1}$ Leuchtenbergit. $(a + 2b)$. Leuchtenbergit.
$\frac{8}{1}$ do. $(a + 8b)$. Pennin.

VII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$.

Biotite.

1) Eisen-Biotit oder Lepidomelan. $\dot{R} < \dot{Fe}$.
2) Talk-Biotit oder Rubellan. $\dot{R} < \dot{Mg}$.

VIII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + n\dot{\bar{H}}$.

1) Eukamptit. $3(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}$. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Fe})$.
2) Voigtit. $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}$. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Fe})$.

IX. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + n\dot{\bar{H}}$.

Chabasite.

1) Phakolith. $4(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + 5\dot{\bar{H}}$.
a) Kalk-Phakolith. $\dot{R} < \dot{Ca}$.
b) Kali-Phakolith oder Herschelit. $\dot{R} < \dot{K}$.
2) Levyn. $3(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + 4\dot{\bar{H}}$. $\dot{R} < \dot{Ca}$.
3) Chabasit. $2(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + 3\dot{\bar{H}}$.
a) Kalk-Chabasit. $\dot{R} < \dot{Ca}$.
(Acadiolith, Haydenit.)
b) Natron-Chabasit oder Gmelinit. $\dot{R} < \dot{Na}$.

X. Gruppe: $(16(2(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}) + \dot{Ca}_3\dddot{\dot{\bar{P}}})$.

1) Ledererit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$.

XI. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_7\ddot{Si}_4$.

1) Nephelin. $\dot{R} < (\dot{Na}, \dot{K})$.

a) Krystallisirter Nephelin.

b) Dichter Nephelin oder Eläolith.

XII. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\not{R}})_7\ddot{Si} + \dot{Ca}\ddot{C} + \dot{\not{H}})$.

1) Cancrinit.

XIII. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\not{R}})_7\ddot{Si}_4 + 2\dot{\not{H}})$.

1) Liebenerit. $\dot{R} < \dot{K}$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_3$.

1) Lievrit. $\dddot{\not{R}} = \dddot{\not{F}}e$; $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{Ca})$.
(Wehrlit.)

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_4\ddot{Si}_3 + \dot{\not{H}}$.

1) Xylith. $\dddot{\not{R}} = \dddot{\not{F}}e$; $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

III. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5$.

1) Cordierit. $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{F}e)$; $\dddot{\not{R}} = \dddot{\not{Al}}$.

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}}(\dot{\not{H}}))_8\ddot{Si}_5$.

a) Typus des Cordierits.

1) Pinit. $\dot{R} < (\dot{F}e, \dot{Mg}, \dot{K})$.
(Aspasiolith, Gieseckit.)

b) Typus des Killinits.

1) Killinit. $\dot{R} < \dot{K}$.

V. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5 + n\dot{\not{H}}$.

Cordieroide. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{Mg}, \dot{K})$; $\dddot{\not{R}} = (\dddot{\not{Al}}, \dddot{\not{F}}e)$.

1) Esmarkit. $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5 + 2\dot{\not{H}}$.
(Iberit, Praseolith.)

2) Gigantholith. $2(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5 + 5\dot{\not{H}}$.
(Ottrelith, Groppit, Chlorophyllit.)

3) Fahlunit. $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5 + 4\dot{\not{H}}$.
(Bonsdorfit, Weissit.)

4) Pyrargillit. $(\dot{R}\dddot{\not{R}})_8\ddot{Si}_5 + 8\dot{\not{H}}$.
(Aurolit.)

VI. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si}) + xFl.$

Zweiaxige Glimmer.

$(a) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}$; $(b) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si}$.

1) Chrom-Glimmer oder Fuchsit. $\dddot{\bar{R}} = (\dddot{\bar{Al}}, \dddot{\bar{Cr}})$: $\dot{R} < \dot{K}$.

$\frac{2}{3}$ Fuchsit. $(a+2b)$.

2) Talk-Glimmer oder Phlogopit. $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{K})$.

A-Phlogopit. (a).

3) Lithion-Glimmer oder Lepidolith. $\dot{R} < (\dot{Li}, \dot{K})$.

$\frac{1}{2}$ Lepidolith. $(a+b)$.
$\frac{4}{7}$ do. $(3a+4b)$.
$\frac{2}{3}$ do. $(a+2b)$.
$\frac{9}{11}$ do. $(2a+9b)$.

4) Kali-Glimmer oder Muskowit. $\dot{R} < \dot{K}$.

$\frac{1}{4}$ Muskowit. $(3a+b)$.
$\frac{1}{3}$ do. $(2a+b)$.
$\frac{2}{5}$ do. $(3a+2b)$.
$\frac{1}{2}$ do. $(a+b)$.
$\frac{3}{4}$ do. $(a+3b)$.

VII. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{H}))_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{H}))\ddot{Si})$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{H}))_2\ddot{Si}$; $(b) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}}(\dot{H}))\ddot{Si}$.

Margarodite. $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{K})$.

a) Krystallinische Margarodite.

(Talcit, Damourit, Sericit, Pyrophyllit.)

A-Margarodit. (a). Talcit.
$\frac{1}{7}$ do. $(6a+b)$. } Margarodit.
$\frac{1}{4}$ do. $(3a+b)$. } Margarodit.
$\frac{1}{3}$ do. $(2a+b)$. Sericit.
$\frac{1}{2}$ do. $(a+b)$. Damourit.
$\frac{6}{7}$ do. $(a+6b)$. Pyrophyllit von Pyschminsk.

b) Dichte Margarodite oder Agalmatolithe.

(Dysintribit.)

$\frac{2}{5}$ Agalmatolith. $(3a+2b)$. Dysintribit.
$\frac{4}{7}$ do. $(3a+4b)$. } Agalmatolith.
$\frac{3}{4}$ do. $(a+3b)$. } Agalmatolith.

VIII. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_5\ddot{Si}_3 + n\dot{\bar{H}}$.

Prehnite.

1) Rosellan. $2(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_5\ddot{Si}_3 + 3\dot{\bar{H}}$, $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})$.

2) Prehnit. $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_5\ddot{Si}_3 + 3\dot{\bar{H}}$.

   a) Eisen-Prehnit oder Kirwanit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca})$.

   b) Talk-Prehnit oder Polyargit. $\dot{R} < (\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$.
   (Huronit.)

   c) Kalk-Prehnit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.

IX. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}$.

Thomsonite.

1) Mangan-Thomsonit oder Karpholith. $\dot{R} < \dot{Mn}$.

2) Talk-Thomsonit. $\dot{R} = (\dot{Mg}, \dot{Ca})$.

   a) Krystallisirter Talk-Thomsonit.

   b) Dichter Talk-Thomsonit oder Chalilith.

3) Kalk-Thomsonit. $\dot{R} < (\dot{Ca}, \dot{Na})$.
(Comptonit, Karphostilbit, Ozarkit.)

X. Gruppe: $2(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}_3 + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Parastilbit. $\dot{R} < \dot{Ca}$.

XI. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}_3 + 2\dot{\bar{H}}$.

1) Epistilbit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.

XII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}_3 + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Stilbit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.
(Desmin.)

XIII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si} + 2\dot{\bar{H}}$.

1) Gismondin. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{K})$.
(Zeagonit.)

XIV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{Si} + \dot{\bar{H}}$.

1) Phillipsit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{K})$.

XV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_4\ddot{Si}_5 + 5\dot{\bar{H}}$.

1) Harmotom. $\dot{R} = \dot{Ba}$.

XVI. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_4\ddot{Si}_3 + 2\dot{\bar{H}}$.

1) Natrolith. $\dot{R} < \dot{Na}$.
(Bergmannit, Brevicit, Radiolith, Galastit.)

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $(\dot{Ca}\ddot{Ti})_3\ddot{Si}$.

1) Titanit.

(Sphen, Grenovit.)

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R}\ddot{Ti})_8\ddot{Si}$.

1) Keilhauit. $\dot{R} < (\dot{Y}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$; $\dddot{R} = \dddot{Al}$.

(Yttrotitanit.)

III. Gruppe: $(\dot{R}\ddot{Ti})_4\ddot{Si}$.

1) Tschewkinit. $\dot{R} = (\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Fe}, \dot{Ca})$.

IV. Gruppe: $(B_2\ddot{Si} + n\dot{H})$.

Orthite.

1) Titan-Orthit oder Mosandrit. $(\dot{R}\ddot{Ti})_2\ddot{Si} + \dot{H}$.

$\dot{R} = (\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Ca})$.

2) Mangan-Orthit oder Partschin. $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$.

$\dot{R} < \dot{Mn}$; $\dddot{R} < \dddot{Al}$.

3) Cer-Orthit. $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{H}$. $\dot{R} < (\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Ca})$;

$\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

(a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) $= \dot{H}$.

A-Orthit. (a). Allanit.

$\frac{1}{6}$ do. (6a + b). Uralorthit.

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b). Gem. Orthit.

4) Kalk-Orthit. $\dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} < \dddot{Al}$.

(Zoisit z. Th. Thulit? Whitamit?)

$\frac{1}{6}$ Kalk-Orthit. (6a + b).

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b).

V. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{R}\dot{H}$.

(a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) $= \dot{R}\dot{H}$.

Epidote.

1) Mangan-Epidot. $\dot{R} < \dot{Mn}$; $\dddot{R} < \dddot{Mn}$.

A-Mangan-Epidot.

2) Eisen-Epidot oder Bucklandit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca})$; $\dddot{R} = (\dddot{Fe}, \dddot{Al})$.

$\frac{1}{9}$ Bucklandit. (9a + b).

3) Pistazit. $\dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} = (\dddot{Fe}, \dddot{Al})$.

$\frac{1}{8}$ Pistazit. (8a + b).

$\frac{1}{6}$ do. (6a + b).

$\frac{1}{4}$ do. (4a + b).

4) Zoisit. $\dot{\mathrm{R}} = \dot{\mathrm{Ca}}$; $\dddot{\mathrm{R}} = \dddot{\mathrm{Al}}$.

$\frac{1}{6}$ Zoisit. (6a + b).

VI. Gruppe: $(\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_4\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{H}}$.

1) Chloritoïd. $\dot{\mathrm{R}} < \dot{\mathrm{Fe}}$; $\dddot{\mathrm{R}} = (\dddot{\mathrm{Fe}}, \dddot{\mathrm{Al}})$.
(Sismondin.)

VII. Gruppe: $((\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_3\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}} + n3(\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}})$.

(a) $= (\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_3\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}}$; (b) $= 3(\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

Metachlorite.

1) Eisen-Metachlorit oder Delessit. $\dot{\mathrm{R}} < \dot{\mathrm{Fe}}$.
(Stilpnomelan.)

A-Metachlorit. (a). Metachlorit.
$\frac{1}{4}$ do. (4a + b). Delessit.
$\frac{4}{1}$ do. (a + 4b). } Stilpnomelan.
B-Metachlorit. (b). }

2) Talk-Metachlorit oder Thermophyllit. $\dot{\mathrm{R}} < \dot{\mathrm{Mg}}$.

$\frac{1}{1}$ Thermophyllit. (a + b).

VIII. Gruppe: $((\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_4\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}} + n(\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_2\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{H}})$.

Zweiaxige Chlorite.

(a) $= (\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_4\ddot{\mathrm{Si}} + 2\dot{\mathrm{H}}$; (b) $= (\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{R}})_2\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{H}}$.

1) Chrom-Chlorit. $\dddot{\mathrm{R}} < (\dddot{\mathrm{Al}}, \dddot{\mathrm{Cr}})$; $\dot{\mathrm{R}} < \dot{\mathrm{Mg}}$.

a) Krystallisirter Chrom-Chlorit oder Kämmererit.

$\frac{2}{1}$ Kämmererit. (a + 2b).

b) Fasriger Chrom-Chlorit oder Baltimorit.

$\frac{2}{1}$ Baltimorit. (a + 2b).
$\frac{4}{1}$ do. (a + 4b).

c) Dichter Chrom-Chlorit oder Rhodochrom.

$\frac{5}{1}$ Rhodochrom. (a + 5b).

2) Thon-Chlorit oder Gemeiner Chlorit. $\dddot{\mathrm{R}} < \dddot{\mathrm{Al}}$;
$\dot{\mathrm{R}} = (\dot{\mathrm{Mg}}, \dot{\mathrm{Fe}})$.

a) Krystallisirter Chlorit.
(Ripidolith, Klinochlor, Helminth, Vermicolith, Pyrosklerit, Tabergit.)

$\frac{1}{2}$ Chlorit. (2a + b). Ripidolith.
$\frac{6}{5}$ do. (5a + 6b). Gem. Chlorit.
$\frac{4}{3}$ do. (3a + 4b). Klinochlor.
$\frac{9}{1}$ do. (a + 9b). (Pyrosklerit, Vermicolith, Tabergit.)

b) Dichter Chlorit oder Steatit.

(Pseudophit.)

A-Steatit. (a).

$\frac{5}{1}$ do. (a + 5b).

IX. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{R})_6\ddot{Si} + \dot{H} + n3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{H})$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_6\ddot{Si} + \dot{H}$; $(b) = 3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{H}$.

Margarite.

1) Eisen-Margarit oder Masonit. $\dot{R} < \dot{Fe}$.

$\frac{1}{1}$ Masonit (a + b).

$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).

2) Kalk-Margarite oder Perlglimmer. $\dot{R} < \dot{Ca}$.

(Emerylith, Corundelith, Diphanit, Euphyllit, Gilbertit.)

$\frac{1}{2}$ Perlglimmer. (2a + b). } Perlglimmer, Emerylith.
$\frac{2}{3}$ do. (3a + 2b). }

$\frac{4}{3}$ do. (3a + 4b). Corundelith, Diphanit.

$\frac{5}{2}$ do. (2a + 5b). Euphyllit.

B-Perlglimmer. (b). Gilbertit.

X. Gruppe: $(\dot{Ca}\dddot{Al})\ddot{Si} + \dot{H}$.

1) Laumontit.

(Leonhardit, Caporcianit.)

XI. Gruppe: $(\dot{Ca}\dddot{Al})_4\ddot{Si}_3 + 3\dot{H}$.

1) Skolezit.

XII. Gruppe: $(3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + 4\dot{H} + n3(\dot{R}\dddot{R})_4\ddot{Si}_3 + 8\dot{H})$.

$(a) = 3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + 4\dot{H}$; $(b) = 3(\dot{R}\dddot{R})_4\ddot{Si}_3 + 8\dot{H}$.

Mesolithe. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na})$.

(Färöelith, Mesole, Mesolith, Poonalith, Harringtonit, Antrimolith, Uigit.)

$\frac{1}{4}$ Mesolith. (4a + b). Färöelith.

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b). do.

$\frac{1}{2}$ do. (2a + b). Mesole.

$\frac{1}{1}$ do. (a + b). Mesolith.

$\frac{3}{2}$ do. (2a + 3b). Poonalith.

$\frac{3}{1}$ do. (a + 3b). Harringtonit.

$\frac{6}{1}$ do. (a + 6b). Antrimolith.

B-Mesolith. (b). Mesolith, Antrimolith, Uigit).

XIII. Gruppe: $2(\dot{Ca}\dddot{Al})_2\ddot{Si}_3 + 5\dot{H})$.

1) Heulandit.

XIV. Gruppe: $3(\dot{R}\dddot{Al})_2\ddot{Si}_3 + 5\dot{H}$.

1) Brewsterit. $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{Sr})$.

XV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{Al})\ddot{Si}_2$.

1) Petalit. $\dot{R} < \dot{Li}$.

(Zygabit, Kastor.)

XVI. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3)$.

(a) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$.

Orthoklase. $\dot{R} < \dot{K}$.

(Ryakolith, Eisspath, Loxoklas, Sanidin, Weissigit, Adular.)

$\frac{1}{3}$ Orthoklas. (3a + b). Ryakolith.

$\frac{3}{1}$ do. (a + 3b). Loxoklas.

B-Orthoklas. (b). Adular, Sanidin, Orthoklas, Weissigit.

XVII. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3) + nX$.

(a) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$.

1) Porcellanspath. (3a + b) + NaCl.

2) Hyalophan. (a + b) + $\dot{Ba}\ddot{S}$.

XVIII. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})\ddot{Si}_3$.

1) Baulit. $\dot{R} = (\dot{K}, \dot{Na})$.

VI. Ordnung: Triklinoëdrische.

I. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$.

1) Axinit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mn})$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe}, \dddot{B})$.

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R}(\dot{H}))_2\ddot{Si}$.

1) Lindsayit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg}, \dot{K})$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

(Wilsonit.)

III. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$.

(a) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) = $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$.

Triklinoëdrische Feldspathe.

I. Sippe: Triklinoëdrische Feldspathe mit rechts geneigter Basis oder:

Anorthite. $\dot{R} < \dot{Ca}$.

(Anorthit, Cyclopit, Labrador, Hyposklerit, Chesterlith, Indianit, Amphodelit, Lepolith, Thjorsanit, Latrobit.)

A-Anorthit. (a). Cyclopit, Anorthit, Lepolith, Indianit.

$\frac{1}{24}$ do. (24a + b). Latrobit, Amphodelit.

$\frac{1}{12}$ do. (12a + b). Thjorsanit.

$\frac{1}{7}$ do. (7a + b). Barsowit.

$\frac{1}{3}$ Anorthit. (3a + b).
$\frac{2}{5}$ do. (5a + 2b).
$\frac{3}{7}$ do. (7a + 3b).
$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).
} Labrador.

$\frac{1}{1}$ do. (a + b). Hyposklerit.
$\frac{6}{1}$ do. (a + 6b). Chesterlith.

II. Sippe: Triklinoëdrische Feldspathe mit links geneigter Basis oder:

Albite. $\dot{R} < \dot{N}a$.

(Albit, Periklin, Oligoklas, Andesin, Bytownit, Saccharit, Prehnitoid.)

$\frac{1}{7}$ Albit. (7a + b). Bytownit.
$\frac{2}{3}$ do. (3a + 2b). Prehnitoid.
$\frac{1}{1}$ do. (a + b). Andesin, Saccharit.

$\frac{4}{3}$ do. (3a + 4b).
$\frac{5}{3}$ do. (3a + 5b).
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).
$\frac{3}{1}$ do. (a + 3b).
} Oligoklas.

B-Albit. (b). Albit, Periklin.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $(\ddot{S}n, \dddot{\bar{A}}l, \ddot{S}i)$.

1) Stannit.

II. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{S}i_m + n\dot{\bar{H}}$.

1) Kieseleisen. $\dot{R} < \dot{F}e$; $\dddot{\bar{R}} < (\dddot{\bar{F}}e, \dddot{\bar{A}}l)$.

(Gillingit, Melanolith, Hisingerit, Thraulit.)

III. Gruppe: $(\dot{R}, \dddot{\bar{A}}l, \ddot{S}i)$.

1) Violan. $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{M}g, \dot{C}a, \dot{F}e, \dot{N}a)$.

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{\bar{A}}l)\ddot{S}i$.

1) Glaukophan. $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{F}e, \dot{N}a)$.

V. Gruppe: $((\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{S}i_2)$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{S}i$; $(b) = (\dot{R}\dddot{\bar{R}})\ddot{S}i_2$.

Polylithe. $\dot{R} < (\dot{F}e, \dot{C}a, \dot{M}g)$.

(Polylith, Isopyr, Tachylith, Erlan, Wichtisit.)

$\frac{1}{2}$ Polylith. (2a + b). Polylith.
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b). Isopyr.
$\frac{3}{1}$ do. (a + 3b). Tachylith.
$\frac{6}{1}$ do. (a + 6b). Erlan.
B-Polylith. (b). Wichtisit.

VI. Gruppe: $(\dddot{\text{Al}}, \dddot{\text{Fe}}, \dot{\text{Mg}}, \ddot{\text{Si}}, \dddot{\ddot{\text{P}}}, \dot{\text{H}})$.

1) Sordawallit.

VII. Gruppe: $(\dddot{\text{Al}}, \dddot{\text{Fe}}, \dot{\text{Ca}}, \dot{\text{Na}}, \dot{\text{K}}, \ddot{\text{Si}})$.

Obsidiane.

a) Glasige Obsidiane.

(Sideromelan, Merekanit, Bouteillenstein, Pechstein, Pseudochrysolith.)

b) Schlackiger Obsidian oder Bimstein.

c) Kugliger Obsidian oder Perlstein.

VIII. Gruppe: $(\dddot{\text{Al}}, \dot{\text{K}}, \dot{\text{Na}}, \dot{\text{H}}, \ddot{\text{Si}})$.

1) Pollux.

Abtheilung C: Silicate der Basen $\dddot{\text{R}}$.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $6\dddot{\text{Bi}}_2\ddot{\text{Si}}_5 + \dot{\text{Fe}}_3\dddot{\ddot{\text{P}}}_2$.

1) Eulytin.

(Kieselwismuth.)

II. Gruppe: $3\dddot{\text{Bi}}\ddot{\text{Si}}_5 + \dot{\text{Fe}}_3\dddot{\ddot{\text{P}}}$.

1) Hypochlorit.

(Grüneisenerde.)

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dddot{\text{R}}_4\ddot{\text{Si}}_3 + n\dddot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}}_3)$.

$(a) = \dddot{\text{R}}_4\ddot{\text{Si}}_3$; $(b) = \dddot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}}_3$.

a) Typus des Stauroliths.

1) Staurolith. $\dddot{\text{R}} = (\dddot{\text{Fe}}, \dddot{\text{Al}})$.

A-Staurolith. (a).

$\frac{3}{5}$ do. (3a + 2b).

$\frac{1}{1}$ do. (a + 2b).

$\frac{1}{1}$ do. (a + 3b.

b) Typus des Andalusits.

1) Andalusit. $\dddot{\text{R}} = \dddot{\text{Al}}$.

a) Krystallisirter Andalusit.

(Chiastolith.)

$\frac{1}{1}$ Andalusit. (a + b).

$\frac{3}{5}$ do. (2a + 3b).

$\frac{1}{1}$ do. (a + 2b).

b) **Fasriger Andalusit oder Bucholzit.**

(Fibrolith.)

$\frac{1}{2}$ Bucholzit. (2a + b).
$\frac{2}{3}$ do. (3a + 2b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{2}{1}$ do. (a + 2b).
$\frac{4}{1}$ do. (a + 4b).
B-Bucholzit. (b).

II. Gruppe: $(12\overline{\dddot{Al}}\dddot{Si} + 2AlFl_3 + 3SiFl_2)$.

1) Topas.

(Pyrophysalith, Pyknit.)

VI. Ordnung: Triklinoëdrische.

I. Gruppe: $\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}_3 + n\overline{\dddot{Al}}_2\dddot{Si}_3$.

(a) = $\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}_3$; (b) = $\overline{\dddot{Al}}_2\dddot{Si}_3$.

1) Disthen.

(Cyanit, Rhätizit, Sillimannit, Monrolith, Xenolith.)

$\frac{2}{3}$ Disthen. (3a + 2b).
$\frac{1}{1}$ do. (a + b).
$\frac{4}{1}$ do. (a + 4b).
B-Disthen. (b).

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Sippe: Krystallinische Silicate von $\dddot{R}$.

I. Gruppe: $\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}_5 + 2\dot{H}$.

1) Wörthit.

II. Gruppe: $\overline{\dddot{Al}}_2\dddot{Si}_3 + 4\dot{H}$.

1) Pholerit.

(Nakrit.)

III. Gruppe: $\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}_9$.

1) Bamlit.

IV. Gruppe: $\overline{\dddot{R}}_2\dddot{Si}_9 + n\dot{H}$.

(a) = $\overline{\dddot{R}}_2\dddot{Si}_9$; (b) = $\dot{H}$.

Anauxite.

a) Krystallinische Anauxite.

1) Eisen-Anauxit oder Anthosiderit. $\overline{\dddot{R}} = \overline{\dddot{Fe}}$.

$\frac{2}{1}$ Anthosiderit. (a + 2b).

2) Thon-Anauxit. $\dddot{R} = \dddot{Al}$.

(Gemeiner Anauxit, Pyrophyllit z. Th.)

$\frac{6}{2}$ Anauxit. (2a + 5b). Pyrophyllit von Spaa und Schonen.

$\frac{6}{1}$ do. (a + 6b). Anauxit von Bilin.

b) Erdiger Anauxit oder Cimolit.

$\frac{6}{1}$ Cimolit. (a + 6b).

II. Sippe: Erdige Silicate von $\dddot{R}$.

I. Gruppe: ($\dddot{Cr}, \dddot{Al}, \ddot{Si}, \dot{H}$).

1) Chromocker.

(Miloschin, Wolchouskoit.)

II. Gruppe: $\dddot{R}_2\ddot{Si} + 3\dot{H}$.

1) Umbra. $\dddot{R} = (\dddot{Fe}, \dddot{Mn})$.

III. Gruppe: ($\dddot{Fe}\ddot{Si}_3 + 3\dot{H} + n\ddot{Si}\dot{H}_m$).

1) Nontronit.

(Pinguit, Graminit, Chloropal.)

IV. Gruppe: ($\dddot{Al}, \dddot{Fe}, \ddot{Si}, \dot{H}$).

1) Bol.

(Gelberde, Plinthit, Eisensteinmark, Bergseife.)

V. Gruppe: $\dddot{Al}_5\ddot{Si}_2 + 6\dot{H}$.

1) Schrötterit.

VI. Gruppe: $\dddot{Al}_2\ddot{Si} + 10\dot{H}$.

1) Kollyrit.

VII. Gruppe: $\dddot{Al}_3\ddot{Si}_2 + 6\dot{H}$.

1) Dillnit.

VIII. Gruppe: $\dddot{Al}\ddot{Si} + 5\dot{H}$.

1) Allophan.

IX. Gruppe: $\dddot{Al}_3\ddot{Si}_5 + 12\dot{H}$.

1) Leuzin.

X. Gruppe: $\dddot{Al}_3\ddot{Si}_2 + 2\dot{H}$.

1) Kaolin.

(Tuesit.)

XI. Gruppe: ($\dddot{Al}, \ddot{Si}, \dot{H}$).

1) Töpferthon.

XII. Gruppe: $\dddot{Al}\ddot{Si}_2 + 4\dot{H}$.

1) Halloysit.

XIII. Gruppe: $\dddot{Al}\ddot{Si}_4 + 7\dot{H}$.

1) Montmorillonit.

VII. Classe: Carbonate.

Abtheilung A: Einfache Carbonate der Basen $\dot{R}$.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $\dot{La}\ddot{C} + 3\dot{H}$.

1) Lanthanit.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\dot{R}\ddot{C}$.

1) Herrerit. $\dot{R} = (\dot{Zn}, \dot{Ni})$.
2) Zinkeisenspath. $\dot{R} = (\dot{Zn}, \dot{Fe})$.
3) Zinkspath. $\dot{R} = \dot{Zn}$.
4) Manganspath. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Mg})$.
5) Eisenspath. $\dot{R} = \dot{Fe}$.
5) Pistomesit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca})$.
7) Mesitinspath. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$.
8) Ankerit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mg})$.
9) Magnesit. $\dot{R} = \dot{Mg}$.
   a) Krystallisirter Magnesit oder Breunerit.
   b) Dichter Magnesit.
10) Bitterspath. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.
   a) Krystallisirter Bitterspath.
      (Perlspath, Braunspath.)
   b) Dichter Bitterspath.
      (Dolomit, Garhasian.)
11) Calcit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.
   a) Krystallisirter. (Kalkspath.)
   b) Fasriger. (Faserkalk.)
   c) Körniger. (Marmor.)
   d) Dichter. (Kalkstein.)
   e) Kugliger. (Oolith, Rogenstein, Erbsenstein.)
   f) Schaliger. (Schalenkalk.)
   g) Stalaktitischer. (Kalktuff.)
   h) Schiefriger. (Schieferkalk.)
   i) Erdiger. (Kreide, Bergmilch.)
   k) Bituminöser. (Stinkstein.)

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dot{R}\ddot{C}$.

1) Cerussit. $\dot{R} = \dot{Pb}$.

2) Manganocalcit. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})$.

3) Strontianit. $\dot{R} = \dot{Sr}$.

4) Witherit. $\dot{R} = \dot{Ba}$.

5) Alstonit. $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{Ca})$.

6) Arragonit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.

II. Gruppe: $\dot{Na}\ddot{C} + \dot{\bar{H}}$.

1) Thermonatrit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\dot{Cu}_2\ddot{C} + \dot{\bar{H}}$.

1) Malachit.

II. Gruppe: $\dot{Cu}_3\ddot{C}_2 + \dot{\bar{H}}$.

1) Kupferlasur.

III. Gruppe: $\dot{Na}\ddot{C} + 10\dot{\bar{H}}$.

1) Soda.

IV. Gruppe: $\dot{Na}_2\ddot{C}_3 + 4\dot{\bar{H}}$.

1) Trona.

(Urao.)

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $(\dot{Ag}, \ddot{C})$.

1) Grausilber.

II. Gruppe: $\dot{Zn}_3\ddot{C} + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Zinkblüthe.

III. Gruppe: $\dot{Ni}_3\ddot{C} + 6\dot{\bar{H}}$.

1) Nickelsmaragd.

IV. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{C} + n\dot{\bar{H}}$.

Liebigite. $\dot{R} = (\dot{U}, \dot{Ca})$.

1) Voglit. $2\dot{R}_2\ddot{C} + 5\dot{\bar{H}}$.

2) Lindackerit. $2\dot{R}_2\ddot{C} + 9\dot{\bar{H}}$.

3) Liebigit. $\dot{R}_2\ddot{C} + 12\dot{\bar{H}}$.

V. Gruppe: $(\dot{Mn}, \ddot{C}, \dot{\bar{H}})$.

1) Wiserit.

VI. Gruppe: $3\dot{R}\ddot{C} + \dot{H}$.

1) Pennit. $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{M}g)$.

Abtheilung B: Chemische Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten, Haloiden und Salzen.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(\dot{P}b\ddot{C} + PbCl)$.

1) Bleihornerz.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $(3\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dddot{S})$.

1) Sussannit.

II. Gruppe: $(\dot{C}e, \dot{L}a, \ddot{C}, Fl, \dot{H})$.

1) Parisit.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dot{P}b, \dot{C}u, \ddot{C}, \dddot{S}, \dot{H})$.

1) Caledonit.

II. Gruppe: $(3\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dddot{S})$.

1) Leadhillit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $(\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dddot{S})$.

1) Lanarkit.

II. Gruppe: $(3\dot{M}g\ddot{C} + \dot{M}g\dot{H}_4)$.

1) Hydromagnesit.

a) Krystallisirter Hydromagnesit.

b) Dichter Hydromagnesit.

III. Gruppe: $(3\dot{R}\ddot{C} + \dot{M}g\dot{H}_4)$.

1) Hydromagnocalcit. $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{C}a)$.

IV. Gruppe: $(\dot{C}a\ddot{C} + \dot{B}a\ddot{C}$.

1) Barytocalcit.

V. Gruppe: $(\dot{C}a\ddot{C} + \dot{N}a\ddot{C})$.

1) Gay-Lüssit.

VII. Ordnung. Unbestimmte.

I. Gruppe: $(3\dot{B}i\ddot{C} + \ddot{B}i\dot{H}_4)$.

1) Bismuthit.

II. Gruppe: $(\dot{C}u, \dot{C}a, \ddot{C}, \dot{\overline{H}})$.

1) Kalkmalachit.

III. Gruppe: $(\dot{R}\ddot{C} + n\dot{R}\dot{\overline{H}})$.

$(a) = \dot{R}\ddot{C}$; $(b) = \dot{R}\dot{\overline{H}}$.

1) Aurichalcit. $\dot{R} = (\dot{Z}n, \dot{C}u, \dot{C}a)$.
(Burätit.)

$\frac{2}{3}$ Aurichalcit. $(2a + 3b)$.

$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$.

IV. Gruppe: $(\dot{M}g\ddot{C} + \dot{M}g\dot{\overline{H}}_2)$.

1) Lancasterit.

V. Gruppe: $(2\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\dot{\overline{H}})$.

1) Predazzit.

VI. Gruppe: $(\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\dot{\overline{H}})$.

1) Pencotit.

VIII. Classe: Nitrate.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$.

1) Natronsalpeter.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$.

1) Kalisalpeter.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}} + \dot{\overline{H}}$.

1) Magnesiasalpeter. $\dot{R} = \dot{M}g$.

2) Kalksalpeter. $\dot{R} = \dot{C}a$.

IX. Classe: Sulphate, Chromate und Vanadinate.

Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $\dot{R}$.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $(3\dot{P}b_3\overset{\cdots}{V} + PbCl)$.

1) Vanadinit.

II. Gruppe: $\dot{R}_3(\overset{\cdots}{V}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{A}s})$.

1) Dechenit. $\dot{R} = (\dot{P}b, \dot{Z}n)$.
(Aräoxen.)

III. Gruppe: $(3\dot{R}_4\dddot{V} + 4\dot{H})$.

1) Vollborthit. $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Ca})$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dot{Pb}_2\dddot{V}$.

1) Descloizit.

II. Gruppe: $\dot{Cu}_4\dddot{S} + 3\dot{H}$.

1) Brochantit.

III. Gruppe: $\dot{R}\dddot{S}$.

1) Anglesit. $\dot{R} = \dot{Pb}$.

2) Anhydrit. $\dot{R} = \dot{Ca}$.

3) Coelestin. $\dot{R} = \dot{Sr}$.

4) Barytcoelestin. $\dot{R} = (\dot{Sr}, \dot{Ba})$.

5) Schwerspath. $\dot{R} = \dot{Ba}$.

6) Kalkbaryt. $\dot{R} = (\dot{Ba}, \dot{Ca})$.

7) Thenardit. $\dot{R} = \dot{Na}$.

8) Kalisulphat. $\dot{R} = \dot{K}$.

9) Mascagnin. $\dot{R} = \dot{Am}$.

IV. Gruppe: $(\dot{R}\dddot{S} + 7\dot{H})$.

1) Zinkvitriol. $\dot{R} = \dot{Zn}$.

2) Nickelvitriol. $\dot{R} = \dot{Ni}$.

3) Bittersalz. $\dot{R} = \dot{Mg}$.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\dot{Pb}_3\dddot{Cr}_2$.

1) Phönicit.
(Melanochroit.)

II. Gruppe: $\dot{Pb}\dddot{Cr}$.

1) Rothbleierz.

III. Gruppe: $\dot{R}\dddot{S} + 7\dot{H}$.

1) Kobaltvitriol. $\dot{R} = \dot{Co}$.

2) Eisenvitriol. $\dot{R} = \dot{Fe}$.

IV. Gruppe: $(\ddot{U}r, \dddot{S}, \dot{H})$.

1) Johannit.

V. Gruppe: $\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

1) Gyps.

a) Krystallisirter.
b) Strahliger.
c) Fasriger.
d) Körniger. (Alabaster.)
e) Dichter.
f) Erdiger.

VI. Gruppe: $\dot{Na}\dddot{S} + 10\dot{H}$.

1) Glaubersalz.

VI. Ordnung: Triklinoëdrische.

I. Gruppe: $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$.

1) Kupfervitriol.

Abtheilung B: Chemische Verbindungen von Salzen der Säuren $\dddot{S}, \dddot{V}, \dddot{Cr}$ mit den Basen $\dot{R}$ unter einander und mit Hydraten.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $(\dot{Cu}_3\dddot{Cr}_2 + \dot{Pb}_3\dddot{Cr}_2)$.

1) Vauquelinit.

II. Gruppe: $(\dot{Pb}\dddot{S} + \dot{Cu}\dot{H})$.

1) Bleilasur.
(Linarit.)

III. Gruppe: $(\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S})$.

1) Glauberit.
(Brongniartin.)

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $(\dot{Mg}\dddot{S} + 2\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + 2\dot{H})$.

1) Polyhalit.

II. Gruppe: $(\dot{Mg}, \dot{Na}, \dddot{S}, \dot{H})$.

1) Blödit.

III. Gruppe: $2(\dot{Mg}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S}) + 5\dot{H}$.

1) Löweït.

IV. Gruppe: $(\dot{Mg}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S}) + 4\dot{H}$.

1) Astrakanit.
(Reussin.)

Abtheilung C: Verbindungen der Säuren $\dddot{S}, \dddot{Cr}, \dddot{V}$ mit den Basen ($\dot{R}\dddot{\bar{R}}$) und $\dddot{\bar{R}}$.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: ($3\dot{Fe}\dddot{S} + 2\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}_3 + 12\dot{\bar{H}}$).

1) Voltaït.

II. Gruppe: $\dot{R}\dddot{S} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{S}_3 + 24\dot{\bar{H}}$.

Alaune.

1) Eisen-Alaun. $\dot{R} < \dot{Fe}$.

(Hversalt.)

2) Mangan-Alaun. $\dot{R} < \dot{Mn}$.

3) Magnesia-Alaun. $\dot{R} < \dot{Mg}$.

(Pickeringit.)

4) Natron-Alaun. $\dot{R} < \dot{Na}$.

5) Kali-Alaun. $\dot{R} < \dot{K}$.

6) Ammoniak-Alaun. $\dot{R} < \dot{Am}$.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: (($\dddot{\bar{Fe}}_2\dddot{S}_3 + 20\dot{\bar{H}}$) + n($\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}_3 + 10\dot{\bar{H}}$)).

(a) = ($\dddot{\bar{Fe}}_2\dddot{S}_3 + 20\dot{\bar{H}}$); (b) = ($\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}_3 + 10\dot{\bar{H}}$).

Coquimbite.

a) Krystallisirte Coquimbite.

(Copiapit.)

$\frac{3}{1}$ Coquimbit. (a + 3b). Copiapit.

B-Coquimbit. (b). Coquimbit.

b) Fasriger Coquimbit oder Fibroferrit.

A-Fibroferrit. (a).

$\frac{1}{1}$ do. (a + b).

c) Erdiger Coquimbit oder Misy.

B-Misy. (b).

II. Gruppe: ($\dddot{\bar{Fe}}_3\dddot{S}_2 + 6\dot{\bar{H}} + n\dot{Pb}_2\ddot{\ddot{Q}}$).

(a) = ($\dddot{\bar{Fe}}_3\dddot{S}_2 + 6\dot{\bar{H}}$); (b) = $\dot{Pb}_2\ddot{\ddot{Q}}$.

Beudantite. $\ddot{\ddot{Q}} = (\ddot{\ddot{As}}, \ddot{\ddot{\bar{P}}})$.

$\frac{4}{5}$ Beudantit. (5a + 4b).

$\frac{5}{8}$ do. (8a + 5b).

III. Gruppe: ($\dddot{\bar{Fe}}_5\dddot{S}_4 + 7\dot{\bar{H}}$) + $\dot{K}\dddot{S}$.

1) Jarossit.

IV. Gruppe: $(\dddot{\bar{A}}l_3\dddot{S}_2 + 3\dot{\bar{H}}) + \dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.

1) Svanbergit. $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{N}a)$.

V. Gruppe: $(3\dddot{\bar{A}}l\dddot{S} + 6\dot{\bar{H}}) + \dot{K}\dddot{S}$.

1) Alunit.

(Alaunstein.)

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dddot{\bar{U}}_5\dddot{S} + 15\dot{\bar{H}}$.

1) Dauberit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $((3\dddot{\bar{F}}e\dddot{S}_2 + 36\dot{\bar{H}}) + \dot{R}_3\dddot{S}_2)$.

1) Botryogen. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g)$.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $\dddot{\bar{F}}e_2\dddot{S} + 6\dot{\bar{H}}$.

1) Vitriolocker.

a) Stalaktitischer oder Glockerit.

b) Erdiger.

II. Gruppe: $2\dddot{\bar{F}}e_2\dddot{S}_3 + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Apatelit.

III. Gruppe: $(4\dddot{\bar{F}}e\dddot{S} + \dddot{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_2 + 32\dot{\bar{H}})$.

1) Diadochit.

IV. Gruppe: $(\dddot{\bar{F}}e_2\dddot{S} + 2\dddot{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}}s + 24\dot{\bar{H}})$.

1) Pittizit.

V. Gruppe: $(\dddot{\bar{F}}e\dddot{S} + \dddot{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}}s + 15\dot{\bar{H}})$.

1) Arsenikeisensinter.

VI. Gruppe: $(4\dddot{\bar{F}}e\dddot{S} + \dot{R}\dddot{S} + 9\dot{\bar{H}}$.

Gelbeisenerze.

1) Natronhaltiges Gelbeisenerz. $\dot{R} = \dot{N}a$.

2) Kalihaltiges Gelbeisenerz. $\dot{R} = \dot{K}$.

VII. Gruppe: $\dddot{\bar{R}}_5\dddot{S}_2 + 30\dot{\bar{H}}$.

1) Pissophan. $\dddot{\bar{R}} = (\dddot{\bar{F}}e, \dddot{\bar{A}}l)$.

VIII. Gruppe: $\dddot{\bar{R}}\dddot{S} + 18\dot{\bar{H}}$.

Keramohalite.

1) Eisen-Keramohalit. $\dddot{\bar{R}} = \dddot{\bar{F}}e$.

2) Thon-Keramohalit. $\dddot{\bar{R}} = \dddot{\bar{A}}l$.

IX. Gruppe: $(\ddot{A}l\dddot{S} + \dot{C}u_6\dddot{S} + 12\dot{H})$.

1) Kupfersammterz.

X. Gruppe: $((\ddot{A}l_3\dddot{S} + 21\dot{H}) + n(\ddot{A}l\dddot{S} + 9\dot{H}))$.

$(a) = (\ddot{A}l_3\dddot{S} + 21\dot{H})$; $(b) = (\ddot{A}l\dddot{S} + 9\dot{H})$.

Aluminite.

A-Aluminit.		(a).
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b).
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b).
$\frac{2}{1}$	do.	(a + 2b).
$\frac{9}{1}$	do.	(a + 9b).
$\frac{18}{1}$	do.	(a + 18b).
B-Aluminit.		(b).

XI. Gruppe: $\ddot{A}l_2\dddot{S} + 10\dot{H}$.

1) Felsöbanyit.

XII. Gruppe: $(\ddot{A}l, \dddot{S}, \dot{H})$.

1) Kapnicit.

X. Classe: Phosphate, Arseniate und Stibiate.

Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $\dot{R}$.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(\dot{Y}_5\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}} + n\dot{Y}_5\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}_2)$.

$(a) = \dot{Y}_5\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$; $(b) = \dot{Y}_5\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}_2$.

1) Xenotim.
(Ytterspath)

$\frac{1}{2}$ Xenotim.		(2a + b).
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b).
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b).

II. Gruppe: $(\dot{C}a\dddot{S}b + \dot{C}a_2\dddot{S}b)$.

1) Romeït.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $(\dot{C}u_8\overset{\cdot\cdot}{\dddot{A}}s + 24\dot{H} + n\dot{C}u_6\overset{\cdot\cdot}{\dddot{A}}s + 12\dot{H})$

$(a) = \dot{C}u_8\overset{\cdot\cdot}{\dddot{A}}s + 24\dot{H}$; $(b) = \dot{C}u_6\overset{\cdot\cdot}{\dddot{A}}s + 12\dot{H}$.

1) Kupferglimmer.

A-Kupferglimmer. (a).

B-Kupferglimmer. (b).

II. Gruppe: $(\dot{C}u_5\overset{\cdot\cdot}{\dddot{A}}s + 9\dot{H} + \dot{C}a\ddot{C})$.

1) Kupferschaum.

III. Gruppe: $(3\dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + R(Cl, Fl))$.

Apatite.

1) Mimetesit. $\dot{R} = \dot{Pb}$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$.

2) Pyromorphit. $\dot{R} = \dot{Pb}$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

3) Hedyphan. $\dot{R} = (\dot{Pb}, \dot{Ca})$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})$.

4) Berzeliit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$.

5) Talkapatit. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

6) Apatit. $\dot{R} = \dot{Ca}$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(\dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + \dot{H} + n\dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + 3\dot{H})$.

$(a) = \dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + \dot{H}$; $(b) = \dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + 3\dot{H}$.

1) Libethenite. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

a) Krystallisirte Libethenite.

A-Libethenit. (a).

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b).

$\frac{1}{1}$ do. (a + b).

b) Kryptokrystallinische Libethenite oder Tagilithe.

$\frac{1}{1}$ Tagilith. (a + b).

B-Tagilith. (b).

2) Olivenite. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$.

a) Krystallisirter Olivenit.

A-Olivenit. (a).

b) Fasriger Olivenit oder Holzkupfer.

A-Holzkupfer.

II. Gruppe: $2\dot{R}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} + 3\dot{H}$.

1) Konichalcit. $\dot{R} = (\dot{Cu}, \dot{Ca})$; $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Q} = (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})$.

III. Gruppe: $\dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 7\dot{H}$.

1) Euchroit.

IV. Gruppe: $(\dot{Fe}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H} + n\dot{Fe}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H})$.

$(a) = (\dot{Fe}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H})$; $(b) = (\dot{Fe}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H})$.

1) Craurit.

(Grüneisenerze, Allüaudit.)

$\frac{3}{1}$ Craurit. (a + 3b).

V. Gruppe: $(\dot{R}_6\ddot{\bar{P}} + n\dot{R}_5\ddot{\bar{P}}_2) + xFl.$

$(a) = \dot{R}_5\ddot{\bar{P}}$; $(b) = \dot{R}_5\ddot{\bar{P}}_2$.

1) Zwieselit. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}n)$.

$\frac{1}{5}$ Zwieselit. $(5a + b) + 6$ p. C. Fl.

$\frac{2}{3}$ do. $(3a + 2b) + 3$ p. C. Fl.

2) Triphylin. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}n, \dot{L}i)$.

(Tetraphylin, Perowskin, Triplit).

$\frac{1}{3}$ Triphylin. $(3a + b)$.

$\frac{2}{3}$ do. $(3a + 2b)$.

$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$.

$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$.

B-Triphylin. (b).

VI. Gruppe: $\dot{R}_2\ddot{\bar{Q}} + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Hopeït. $\dot{R} = \dot{Z}n$; $\ddot{\bar{Q}} = \ddot{\bar{P}}$.

2) Haidingerit. $\dot{R} = \dot{C}a$; $\ddot{\bar{Q}} = \ddot{\bar{A}}s$.

VII. Gruppe: $(\dot{M}g_2\dot{A}m)\ddot{\bar{P}} + 12\dot{\bar{H}}$.

1) Struvit.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $\dot{C}u_6\ddot{\bar{A}}s + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Klinoklas.

II. Gruppe: $\dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}}$.

1) Dihydrit.

a) Krystallisirter Dihydrit.

b) Amorpher Dihydrit oder Prasin.

III. Gruppe: $(\dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}} + n\dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}})$.

$(a) = \dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}}$; $(b) = \dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Phosphorochalcit.

Krystallinisch und amorph.

$\frac{1}{3}$ Phosphorochalcit. $(3a + b)$.

$\frac{1}{2}$ do. $(2a + b)$.

$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$.

$\frac{2}{1}$ do. $(a + 2b)$.

$\frac{6}{1}$ do. $(a + 6b)$.

IV. Gruppe: $\dot{C}u_5\ddot{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$.

1) Ehlit.

a) Krystallinischer Ehlit.

b) Amorpher Ehlit.

V. Gruppe: $(\dot{Cu}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H} + n\dot{Cu}_5\overset{\cdot\cdot\cdot}{V} + 3\dot{H})$.

1) Vanadin-Ehlit.

VI. Gruppe: $\dot{Fe}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}$.

1) Vivianit.

(Beraunit.)

VII. Gruppe: $\dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 8\dot{H}$.

1) Kobaltblüthe. $\dot{R} = \dot{Co}$.

a) Krystallisirte Kobaltblüthe.

b) Erdige Kobaltblüthe oder Kobaltbeschlag.

2) Köttigit. $\dot{R} = (\dot{Co}, \dot{Zn})$.

3) Roselith. $\dot{R} = (\dot{Co}, \dot{Ca})$.

4) Nickelblüthe. $\dot{R} = \dot{Ni}$.

5) Symplesit. $\dot{R} = \dot{Fe}$.

VIII. Gruppe: $(\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} = 2\dot{H} + n\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 2\dot{H})$.

$(a) = \dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{H}$; $(b) = \dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 2\dot{H}$.

1) Heterosit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$.

(Hetepozit.)

IX. Gruppe: $\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + n\dot{H}$.

$(a) = \dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$; $(b) = \dot{H}$.

1) Hüreaulith. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$.

$\frac{5}{1}$ Hüreaulith. $(a + 5b)$.

$\frac{8}{1}$ do. $(a + 8b)$.

X. Gruppe: $(\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + n\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2)$.

$(a) = \dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$; $(b) = \dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$.

1) Monazit. $\dot{R} < (\dot{Ce}, \dot{La})$.

(Monazitoid.)

A-Monazit. (a).

$\frac{1}{6}$ do. $(6a + b)$.

$\frac{1}{1}$ do. $(a + b)$.

XI. Gruppe: $(\dot{Mg}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + n\dot{Mg}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2) + xFl$.

$(a) = \dot{Mg}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$; $(b) = \dot{Mg}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

1) Wagnerit.

$\frac{1}{6}$ Wagnerit. $(6a + b) + 9$ p. C. Fl.

$\frac{1}{3}$ do. $(3a + b) + 10$ p. C. Fl.

XII. Gruppe: $\dot{R}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 12\dot{H}$.

1) Pikropharmacolith. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$.

XIII. Gruppe: $\dot{Ca}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 6\dot{H}$.

1) Pharmacolith.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $\dot{Pb}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 4\dot{H}$.

1) Bleiniere.

II. Gruppe: $(\dot{Co}, \dot{Ni}, \dot{Ca}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}, \dot{H})$.

1) Lavendulan.

III. Gruppe: $\dot{Cu}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 5\dot{H}$.

1) Cornwallit.

IV. Gruppe: $\dot{Cu}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\dot{H}$.

1) Erinit.

V. Gruppe: $\dot{Cu}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 5\dot{H}$.

1) Trichalcit.

Abtheilung B: Verbindungen von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ mit den Basen $(\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot}{R})$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{R}$.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $(\dot{Fe}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}_2 + 18\dot{H})$.

1) Würfelerz.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $(\dot{Cu}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{U}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 16\dot{H}$.

1) Kupferuranit.

II. Gruppe: $(\dot{Ca}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{U}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 14\dot{H})$.

1) Kalkuranit.

III. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $(3\dot{Cu}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 15\dot{H} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As})$.

1) Lirokonit.

II. Gruppe: $(2\dot{R}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 7\dot{H} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})$.

1) Childrenit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$.

III. Gruppe: $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 4\dot{H}$.

1) Skorodit.

a) Krystallisirter Skorodit.

b) Stalaktitischer Skorodit oder Arseniksinter.

IV. Gruppe: $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}$.

1) Peganit.

V. Gruppe: $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 8\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

1) Fischerit.

VI. Gruppe: $(\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}_2 + 12\dot{\overline{\mathrm{H}}}) + x\mathrm{Fl}$.

1) Wawellit.

VII. Gruppe: $(\dot{\mathrm{Ca}}, \overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}, \mathrm{Fl})$.

1) Herderit.

VIII. Gruppe: $(\dot{\mathrm{R}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + \overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}) + 8$ p. C. Fl.

1) Amblygonit. $\dot{\mathrm{R}} = (\dot{\mathrm{Li}}, \dot{\mathrm{Na}})$.

V. Ordnung: Monoklinoëdrische.

I. Gruppe: $(\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 2\dot{\overline{\mathrm{H}}}) + n\dot{\mathrm{R}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$.

(a) $= \overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 2\dot{\overline{\mathrm{H}}}$; (b) $= \dot{\mathrm{R}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$.

1) Lazulith. $\dot{\mathrm{R}} = (\dot{\mathrm{Mg}}, \dot{\mathrm{Fe}})$.

$\frac{1}{1}$	Lazulith.	(a + b).
$\frac{3}{4}$	do.	(4a + 3b).
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b).
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b).

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: $(\dot{\mathrm{Pb}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 6\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}\dot{\overline{\mathrm{H}}}_3)$.

1) Bleigummi.

II. Gruppe: $(\dot{\mathrm{Pb}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 2\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Al}}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 27\dot{\overline{\mathrm{H}}})$.

1) Hitchcockit.

III. Gruppe: $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 12\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

1) Kakoxen.

IV. Gruppe: $((\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{As}}} + 6\dot{\overline{\mathrm{H}}}) + n\dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{As}}}$.

(a) $= \overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{As}}} + 6\dot{\overline{\mathrm{H}}}$; (b) $= \dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{As}}}$.

1) Arseniosiderit.

$\frac{6}{7}$	Arseniosiderit.	(7a + 6b).
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b).

V. Gruppe: $(2\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Fe}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 10\dot{\overline{\mathrm{H}}} + \dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}})$.

1) Phosphorosiderit.
(Delvauxit.)

VI. Gruppe: $((\ddot{\text{Ä}}l_2\dddot{P} + 4\dot{H}) + n\ddot{\text{Ä}}l\dot{H}_2)$.

(a) $= \ddot{\text{Ä}}l_2\dddot{P} + 4\dot{H}$; (b) $= \ddot{\text{Ä}}l\dot{H}_2$.

1) Kalait.

(Türkis.)

A-Kalait. (a).

$\frac{1}{2}$ do. (2a + b).

$\frac{10}{1}$ do. (a + 10b).

XI. Classe: Verbindungen der Säuren: $\ddot{T}i, \ddot{N}b, \dddot{N}b, \dddot{T}a, \dddot{W}$ und $\dddot{M}o$.

Abtheilung A: Verbindungen dieser Säuren mit den Basen $\dot{R}$.

I. Ordnung: Tesserale.

I. Gruppe: $(\dot{F}e\ddot{T}i + 6\dot{F}e\dddot{F}e)$.

1) Menakanit.

(Trappeisenerz, Titaneisensand.)

II. Gruppe: $(6\dot{R}Q + NaFl)$.

1) Fluo-Pyrochlor. $\dot{R} = (\dot{C}a, \dot{F}e, \dot{M}g, \dot{C}e, \dot{L}a)$.

$Q = (\ddot{T}i, \dot{M}b, \dddot{N}b)$.

Anhang:

1) Hydro-Pyrochlor: $(\dot{C}a, \dot{U}, \dot{C}e, \dot{T}h, \ddot{T}i, \ddot{N}b, \dddot{N}b, \dot{H})$.

2) Mikrolith. $(\dot{C}a, \dot{Y}, \dot{U}, \ddot{N}b, \dddot{N}b, \dddot{T}a)$.

3) Pyrrhit. $(\dot{Z}r, \dot{U}, \dot{F}e, \ddot{N}b, \dddot{N}b)$.

III. Gruppe: $\dot{C}a\ddot{T}i$.

1) Perowskit.

II. Ordnung: Tetragonale.

I. Gruppe: $\dot{P}b\dddot{Q}$.

1) Gelbbleierz. $\dddot{Q} = \dddot{M}o$.

S) Scheelbleierz. $\dddot{Q} = \dddot{W}$.

II. Gruppe: $\dot{R}_3\dddot{T}a$.

1) Fergusonit. $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{C}e, \dot{Z}r)$.

III. Gruppe: $2\dot{R}_3\dddot{T}a + 3\dot{H}$.

1) Tyrit. $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{C}e, \dot{U}, \dot{F}e)$.

IV. Gruppe: $\dot{C}a\dddot{W}$.

1) Scheelit.

III. Ordnung: Hexagonale.

I. Gruppe: $(\dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}})\ddot{Ti}$.

1) Iserin.

II. Gruppe: $(\dot{R}\ddot{Ti} + n\dddot{\overline{Fe}})$.

$(a) = \dot{R}\ddot{Ti}$; $(b) = \dddot{\overline{Fe}}$.

1) Titaneisen. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$.

(Ilmenit, Kibdelophan, Crichtonit, Washingtonit.)

A-Titaneisen.		(a).
$\frac{1}{10}$	do.	$(9a + b)$.
$\frac{1}{7}$	do.	$(6a + b)$.
$\frac{1}{4}$	do.	$(3a + b)$.
$\frac{2}{7}$	do.	$(5a + 2b)$.
$\frac{1}{2}$	do.	$(a + b)$.
$\frac{2}{3}$	do.	$(a + 2b)$.
$\frac{4}{5}$	do.	$(a + 4b)$.
$\frac{9}{11}$	do.	$(2a + 9b)$.
$\frac{13}{14}$	do.	$(a + 13b)$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: $\dot{R}\dddot{\overline{W}}$.

1) Wolfram. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$.

II. Gruppe: $(\dot{R}_2Q + nRQ_2)$.

$(a) = \dot{R}_2Q$; $(b) = RQ_2$.

1) Columbit. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn})$.

$\frac{2}{3}$ Columbit. $(a + 2b)$. Columbit von Middletown und dem Ilmengebirge. $Q = (\ddot{Nb}\dddot{\overline{Nb}})$.

$\frac{5}{7}$ do. $(2a + 5b)$. Columbit von Bodenmais. $Q = (\ddot{Nb}, \dddot{\overline{Nb}}, \dddot{\overline{Ta}})$.

2) Samarskit. $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{U}, \dot{Fe}, \dot{Ca})$; $Q = (\dddot{\overline{Nb}}_2\ddot{Nb})$.

$\frac{1}{10}$ Samarskit. $(9a + b)$.

Anhang:

1) Polykras. $(\dot{Zr}, \dot{Y}, \dot{Fe}, \dot{U}, \dot{Ce}, \ddot{Ti}, \ddot{Nb}, \dddot{\overline{Nb}})$.

2) Polymignit. $(\dot{Zr}, \dot{Ce}, \dot{Fe}, \dot{Y}, \dot{Ca}, \ddot{Ti})$.

3) Mengit. $(\dot{Zr}, \dot{Fe}, \ddot{Ti})$.

III. Gruppe: $(\dot{Mg}, \dot{Fe}, \ddot{Ti}, \dot{\overline{H}})$.

1) Warwickit.

VII. Ordnung: Unbestimmte.

I. Gruppe: ($\dot{R}_3\dddot{Q} + n\dot{R}_3\dddot{Q}_2$).

(a) = $\dot{R}_3\dddot{Q}$; (b) = $\dot{R}_3\dddot{Q}_2$.

1) Yttrotantalit. $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{F}e, \dot{U})$; $\dddot{Q} = (\dddot{Ta}, \dddot{W})$.

$\frac{1}{6}$ Yttrotantalit. (6a + b).

$\frac{1}{3}$ do. (3a + b).

$\frac{1}{1}$ do. (a + b).

B-Yttrotantalit. (b).

Abtheilung B: Verbindungen von $\ddot{T}i, \ddot{N}b, \dddot{N}b, \dddot{W}$ und $\dddot{M}o$ mit den Basen ($\dot{R}\ddot{R}$) und $\ddot{R}$.

IV. Ordnung: Rhombische.

I. Gruppe: ($\dot{R}Q_2 + \dddot{F}eQ_3$).

1) Tantalit. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}n)$; $Q = (\dddot{Ta}, \dddot{N}b, \ddot{S}n)$.

II. Gruppe: ($2\dot{R}Q + \dddot{C}e\ddot{T}i_3$).

1) Aeschynit. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}e, \dot{L}a)$; $Q = (\dddot{N}b, \ddot{N}b, \ddot{T}i)$.

Anhang:

1) Euxenit. ($\dot{Y}, \dot{U}, \dot{C}e, \dddot{A}l, \dddot{N}b, \ddot{N}b, \ddot{T}i$).

2) Wöhlerit. ($\dot{Z}r, \dot{C}a, \dot{N}a, \ddot{S}i, \dddot{N}b, \ddot{N}b$).

XLIV.

Untersuchungen einiger Wismutherze, sowie über Oxysulphuret von Wismuth.

Von

R. Hermann.

1) *Ueber Karelinit.*

Bereits vor längerer Zeit brachte Herr Karelin von einer Reise nach Ost-Sibirien, die er auf Veranlassung der k. naturforschenden Gesellschaft zu Moskau unternommen hatte, ein Mineral mit, welches er für neu hielt. Kürzlich hatte Herr Dr. Auerbach die Güte, mir eine Probe dieses

Minerals mitzutheilen und mich dadurch in den Stand zu setzen, dasselbe näher untersuchen zu können. Dabei stellte es sich heraus, dass dieses Mineral in der That neu sei, und habe ich dasselbe, nach seinem Entdecker, *Karelinit* genannt.

Der Karelinit stammt aus der Grube Sawodinsk am Altaï, wo er zusammen mit Tellursilber vorgekommen ist. Er bildet derbe Stücke von metallischem Ansehen. Bruch ausgezeichnet krystallinisch, mit vorwaltenden Blätter-Durchgängen nach einer Richtung. Auf den Bruchflächen starker Metallglanz. Farbe bleigrau. Härte des Gypses. Spec. Gew. 6,60.

Das Mineral ist aber nicht ganz homogen. Schon mit blossen Augen kann man bemerken, dass zwischen der metallischen Substanz eine graue erdige Masse abgelagert war, die Bismuthit ($3\ddot{Bi}\ddot{C}+\ddot{Bi}\dot{H}_4$) ist. Beim Behandeln des Pulvers des Minerals mit Salzsäure, löste sich der Bismuthit unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Hierbei blieb ein metallisches Pulver ungelöst, in dem man, auch mit Hülfe der Lupe und beim Schlämmen, kein metallisches Wismuth entdecken konnte. Dieses graue metallische Pulver ist der eigentliche Karelinit, ein bisher noch unbekanntes Oxysulphuret von Wismuth.

Vor dem Löthrohre verhielt sich der Karelinit wie folgt.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral keinen Schwefel aber schweflige Säure. Dabei bildet sich eine graue Schlacke, aus der metallische Kügelchen von Wismuth ausschwitzen.

In der offnen Röhre erhitzt, entwickelt das Mineral ebenfalls schweflige Säure. Dabei reducirt sich ein Metallkorn, umgeben von einem leichtflüssigen braunen Oxyde. Ein Rauchen der Probe und Beschlagen der Röhre war hierbei nicht zu bemerken.

Beim Behandeln mit Salpetersäure wird das Mineral leicht zerlegt, unter Abscheidung von Schwefel. In der Lösung war, ausser Wismuthoxyd und Schwefelsäure, nichts weiter zu finden, namentlich kein Tellur.

Erhitzt man das Mineral in einem Strome von Wasserstoffgas, so bildet sich nur eine geringe Menge von Wasser, aber es entweicht viel schweflige Säure, wobei das Wismuth reducirt wird.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Atome.	Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	91,26	0,06859	3,88	4
Schwefel	3,53	0,01765	1	1
Sauerstoff	5,21	0,05210	2,95	3
	100,00			

Der Karelinit ist demnach ein Oxysulphuret von Wismuth nach der Formel: $\acute{\text{Bi}}\dddot{\text{Bi}}$.

Sollte das sogenannte gediegene Wismuth von Gregers Klack, am Bispberg, nicht vielleicht Karelinit gewesen sein?

2) *Ueber Rezbanyit.*

Ich erhielt dieses Erz von Herrn Dr. Baader in Wien, unter der Bezeichnung: Tellursilber von Rezbanya. Aber schon das äussere Ansehen liess erkennen, dass dieses Erz kein Tellursilber sein könne, da es eher Aehnlichkeit mit einem derben Fahlerze hatte. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass es dasselbe Erz war, was früher als derber Wismuthglanz von Rezbanya bezeichnet wurde, von dem aber bereits Wehrle nachwiess, dass es kein Wismuthglanz sei. Da wir noch keine Analyse dieses Erzes besitzen, so habe ich es näher untersucht, und dasselbe, nach seinem Fundorte, *Rezbanyit* benannt.

Das Stück Rezbanyit, welches ich besitze, besteht in einer faustgrossen, nierenförmigen Masse. Aeusserlich ist das Erz stark oxydirt und in ein Gemenge von Bleivitriol und Wismuthocker umgewandelt. Im Innern der Masse war aber das Erz noch ganz frisch. Es hatte eine bleigraue Farbe, lief aber an der Luft ziemlich rasch mit schwärzlicher Farbe an. Metallglanz. Bruch dicht, ohne Spur von krystallinischem Gefüge, ziemlich eben, jedoch mit deutlicher Neigung zum versteckt feinkörnigen. Härte 2,5. Spec. Gew. 6,21.

Vor dem Löthrohre gab das Erz in der offnen Röhre viel schweflige Säure und eine geringe Menge eines Beschlags, der beim Erhitzen zu Tropfen schmolz. Diese Reaction würde auf einen Gehalt an Tellur deuten, von dem aber auf anderem Wege keine Spur zu finden war.

Dieselbe Reaction giebt auch das Nadelerz und der Wismuthglanz. Mit der schwefligen Säure verflüchtigt sich nämlich eine geringe Menge von Wismuth, dessen Oxyd die Röhre beschlägt und beim Erhitzen, ähnlich der tellurigen Säure, zu Tropfen schmilzt.

Auf Kohle mit Soda geschmolzen, reducirt sich das Erz leicht zu einer Legirung die hauptsächlich aus Wismuth und Blei besteht. Wenn man diese Legirung auf der Kapelle abtreibt, so bleibt ein nicht unbeträchtliches Silberkorn.

In Chlorgas erhitzt, verdampft Wismuthchlorid und Chlorschwefel und zurück bleibt Chlorblei, Kupferchlorid und Chlorsilber.

Die flüchtigen Chloride wurden durch Salzsäure geleitet. Es bildete sich eine klare Lösung, die, nach Entfernung des überschüssigen Chlors, mit schwefliger Säure gesättigt wurde. Dabei schied sich aber keine Spur von Tellur ab. Beim Glühen des Erzes in Wasserstoffgas bildete sich Wasser, auch entwich viel schweflige Säure. Erst zuletzt trat Schwefelwasserstoff auf. In der Glaskugel blieb ein schwefelhaltiges Metall zurück.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

				Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	38,38	0,02884		3,38	3
Kupfer (Gu)	4,22	0,00533			
Silber	1,93	0,00143	0,03457	4,05	4
Blei	36,01	0,02781			
Schwefel	11,93	0,05965		7	7
Sauerstoff	7,14	0,07140		8,37	8
	99,61				

Nimmt man an, dass der Sauerstoff des Erzes von schwefelsaurem Bleioxyd herrühre, so erhält der Rezbanyit die Formel: $(\acute{\dot{C}}u\acute{\dot{P}}b)_2\acute{B}i_3 + 2\dot{P}b\dddot{S}$.

3) *Ueber die Zusammensetzung des Nadelerzes von Beresowsk.*

Wir besitzen von dem Nadelerz nur zwei Analysen, von John und von Frick, die aber nicht übereinstimmen. Diese Analysen gaben nämlich:

	John.	Frick.	Atome.		Gef. Proport.
Tellur (?)	1,32	—	—		—
Wismuth	43,20	35,53	0,02670		1,96
Blei	24,32	35,87	0,02771	0,04185	3,07
Kupfer (Ɇu)	12,10	11,19	0,01414		
Nickel	1,58	—	—		—
Schwefel	11,58	16,33	0,08165		6
	94,10	98,92			

Da diese Analysen sehr von einander abweichen, so habe ich das Nadelerz von Beresowsk von Neuem untersucht und dabei ganz ähnliche Resultate wie Frick erhalten.

100 Th. Erz gaben nämlich:

				Gefundene Proportion.	Angen. Proportion.
Wismuth	34,87	0,02621		1,90	2
Blei	36,31	0,02804	0,04239	3,08	3
Kupfer (Ɇu)	10,97	0,01386			
Nickel (Ni)	0,36	0,00049			
Schwefel	16,50	0,08250		6	6
Gold	0,09	—		—	—
	99,10				

Das Gold gehört nicht zur Mischung des Minerals, sondern ist demselben mechanisch beigemengt. Die Zusammensetzung des Nadelerzes entspricht daher der schon früher von Frick aufgestellten Formel: $(\acute{Cu}\acute{Pb})_3\dddot{Bi}$.

4) *Ueber Oxysulphuret von Wismuth.*

Die Auffindung eines natürlichen Oxysulphurets von Wismuth machte auf eine Lücke in der Wissenschaft aufmerksam, da bisher Verbindungen der Wismuthsulphurete mit Wismuthoxyd noch nicht beobachtet worden waren. Man kann aber eine solche Verbindung leicht darstellen, wenn man ein Gemenge von Wismuthoxyd und Schwefel in einer Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt. Dabei schwärzt sich das Gemenge. Es entweicht anfänglich viel schweflige Säure und zuletzt verflüchtigt sich der überschüssige Schwefel. In der Retorte bleibt eine zusammengesinterte graue Masse mit schwachem Metallglanze. Die-

selbe ist zerreiblich zu einem bleigrauen Pulver, das unter dem Polirstahle starken Metallglanz annimmt, aber kein metallisches Wismuth enthält. Spec. Gew. 6,31.

Bei starkem Glühen entwickelt das Oxysulphuret von Neuem schweflige Säure. Dabei schwitzen metallische Kügelchen von Wismuth aus der grauen Masse aus und die Verbindung wird zerstört.

Die Zusammensetzung dieses Oxysulphurets von Wismuth wurde durch Synthese gefunden.

142 Theile vorher geschmolzenes und fein zerriebenes Wismuthoxyd wurden mit 40 Theilen Schwefel innig gemengt und in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Dabei entwickelt das Gemenge 17,75 Th. schweflige Säure und in der Retorte blieben 148,125 Th. Oxysulphuret. Aus diesen Zahlen folgt, dass jene 148,125 Th. Oxysulfuret bestehen müssen aus:

Wismuth	127,612
Schwefel	15,000
Sauerstoff	5,513
	148,125

Dieses Oxysulphuret von Wismuth war demnach nach der Formel: $\acute{\mathrm{Bi}}_2\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{B}}\mathrm{i}} + \overset{\cdot\cdot\prime\prime}{\bar{\mathrm{B}}\mathrm{i}}_2\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{B}}\mathrm{i}}$ zusammengesetzt, denn eine solche Verbindung würde bestehen aus:

		Berechnet.	Gefunden.
10Bi	13304	85,81	86,15
8S	1600	10,32	10,13
6O	600	3,87	3,72
	15504	100,00	100,00

XLV.
Mineralogische Mittheilungen.

Von

G. J. Brush.

(Sillim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76. p. 64.)

1) *Giesekit.?*

In einem sehr krystallinischen Kalkstein bei Diana, Grafsch. Lewis, N.-Y., findet sich, begleitet von braunem

Augit und Magnetkies, ein grünes Mineral in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche. Von diesen Krystallen sind einige vollkommen spaltbar nach den Flächen des hexagonalen Prismas, andere zeigen nur wachsartigen Bruch und keine Spur Spaltbarkeit. Farbe grasgrün — lauchgrün, Glanz glasig bis fettig. Spec. Gew. 2,736—2,75. Härte 3—3,5. Dünne Stücken sind durchscheinend. Vor dem Löthrohr in der Zange matt werdend und zu einem weissen Email schmelzbar. Im Kolben giebt das Mineral alkalisches Wasser; mit Phosphorsalz Eisen- und Kieselerde-Reaction. Mit Säuren zersetzt es sich ohne Gallertbildung, wenn es nicht vorher durch sehr starke Hitze in eine halbgeschmolzene Masse verwandelt war; im letztern Fall ist es unzersetzbar.

Obwohl von ungleicher physikalischer Beschaffenheit haben die verschiedenen Krystalle doch dieselbe Zusammensetzung. Diess zeigte sich in nachstehenden Analysen.

	I.	II.	III.		
Spec. Gew. =	2,75	2,749	2,736		
$\dddot{Si}$	45,55	45,75	45,70	—	—
$\dddot{\bar{Al}}$	31,62	31,25	31,65	—	—
$\dddot{\bar{Fe}}$	—	—	—	0,27	0,27
$\dot{Fe}$	0,88	1,05	1,10	0,72	0,81
$\dot{Ca}$	2,42	1,96	2,21	—	—
$\dot{Mg}$	3,38	3,59	3,46	—	—
$\dot{Na}$	1,06	0,67	0,90	—	—
$\dot{K}$	8,11	8,47	8,06	—	—
$\dot{H}$	7,32	6,58	7,01	—	—
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,42	0,56	—	—	—

No. I war unspaltbar, No. II deutlich spaltbar und No. III halb spaltbar, halb nicht.

Aus dem ungleichen Verhalten rücksichtlich der Spaltbarkeit, aus den grossen Differenzen der Krystalle gegenüber der auffallenden Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ergiebt sich, dass das Mineral pseudomorph sei. Da es unzweifelhaft hexagonal und in geometrischer wie chemischer Beziehung dem Giesekit, Liebenerit und Pinit — ebenfalls pseudomorphen Mineralien — sehr ähnlich ist, so lässt es sich am besten als ein Giesekit betrachten,

in welchem ein Theil der Magnesia durch äquivalente Antheile von Kalk und Kali ersetzt ist. Das Sauerstoffverhältniss wird einfach ausgedrückt in der Atomrelation: $\dot{R}_6\dddot{A}l_7\dot{H}_9\dddot{S}i_{12}$ oder durch die Formel $(\frac{2}{3}\dot{R}_3 + \frac{7}{3}\dddot{R})\dddot{S}i_4 + 3\dot{H}$.

Von welchem Mineral diese Pseudomorphose abstammt, ist schwer zu sagen, ob von Nephelin, wie es für den Giesekit und Liebenerit behauptet wird, oder von einem unbekannten Mineral.

2) *Dichter Pyrophyllit.*

Ein als Bildstein (Agalmatolith) bezeichnetes Mineral, welches Dr. White aus China mitgebracht, hatte die Zusammensetzung des Pyrophyllits. Dasselbe war durchscheinend, weiss bis grünlich-weiss, hie und da mit rothen Adern durchzogen und völlig dicht. Vor dem Löthrohr nur an den dünnsten Ecken schmelzbar, unzersetzbar durch Säuren, gab es mit Kobaltsolution Reaction der Thonerde. Härte = 3. Spec. Gew. = 2,81. Die Zahlen der Analyse entsprechen am besten der Formel $\dddot{A}l_2\dddot{S}i_5 + 2\dot{H}$, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergiebt, und damit stimmen auch die Analysen Walmstedt's überein, zu denen schon Svanberg bemerkt, dass sie mit der des schwedischen Pyrophyllits identisch seien.

		Berechnet.
$\dddot{S}i$	65,95	65,66
$\dddot{A}l$, $\dddot{F}e$	28,97	29,22
$\dot{C}a$	0,22	—
$\dot{K}$, $\dot{N}a$	0,25	—
$\dot{H}$	5,48	5,12

Dieser dichte Pyrophyllit schwillt nicht wie der blättrige beim Erhitzen fächerförmig auf und verhält sich daher zum letzteren wie der Steatit zum Talk, eine Differenz. welche augenscheinlich von der Verschiedenheit der Structur bedingt ist. Talk und Pyrophyllit haben einige Analogie in der Constitution, wenn man die Formel des Talk $(\dot{M}g_3)_2\dddot{S}i_5 + 2\dot{H}$ schreibt.

3) *Unionit.*

Die Identität des Unionits mit Oligoklas (s. dies. Journ. LIX, 164) hat sich an einem Exemplar in Silliman's Sammlung durchaus nicht nachweisen lassen. Vielmehr muss die Authenticität des früher untersuchten Minerals bezweifelt werden.

Das neuerdings untersuchte Exemplar stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Silliman für Unionit gegebenen (dies. Journ. XLIX, 201) völlig überein. Es schmolz unter Aufblähen vor dem Löthrohr mit weissem Licht, gab Wasser im Kolben, gelatinirte nach dem Glühen mit Salzsäure, hatte 3,299 spec. Gew. und die Zusammensetzung des Zoisits. Es bildet demnach eine der reinsten Varietäten des *Kalk-Epidots.* Zusammensetzung in 100 Th.

$\dddot{\mathrm{Si}}$	40,61
$\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}$	32,44
$\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}$	0,49
$\dot{\mathrm{Ca}}$	24,13
Glühverlust	2,22

4) *Danbury-Feldspathe.*

Bei der jüngsten Wiedereröffnung der Gruben, aus denen die frühern Feldspathe analysirt wurden (s. dies. Journ. LX, 276) fand sich, dass der Danburit jetzt wesentlich in Orthoklas eingebettet war. Derselbe bildet im Dolomit 1½—2 Fuss breite Adern dichter und körniger sowohl als auch spaltbarer Massen von 2,58 spec. Gew. und unterscheidet sich von dem Oligoklas durch die Abwesenheit der feinen parallelen Streifen, die sich auf der Spaltungsfläche des Letzteren stets finden.

Es scheint also, als ob der Danburit zuweilen in einem Kalifeldspath, zuweilen in einem Natron-Kalkfeldspath eingebettet vorkommt.

XLVI.
Ueber die Ophiolithe.

Als weiteren Beitrag zur Kenntniss dieser Mineralien (s. dies. Journ. LXXIV, 150) theilt T. S. Hunt (Sillim. Journ. (2.) XXVI. No. 77. p. 234) folgende Beobachtungen mit.

Die krystallinischen Kalke und Dolomite der unter dem Silurischen liegenden Laurentian-Formation enthalten Serpentin theils in Körnern, theils in Lagern. Da diese Dolomite und auch die Ophiolithe wenig Eisenoxyd enthalten, sind sie von geringerem spec. Gew. als die früher beschriebenen und blasser gefärbt. Sie führen weder Chrom noch Nickel, aber etwas Glimmer, Eisenkies, Sphen und Apatit.

Um das Magnesiasilicat frei zu bekommen, wurden die Substanzen mit Essig- oder verdünnter Salpetersäure digerirt, oder geglüht und mit salpetersaurem Ammoniak ausgekocht.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\dddot{Si}$	42,10	39,80	37,50	44,10	40,67
$\dot{Mg}$	38,94	38,40	37,58	40,05	32,61
$\dot{Fe}$	3,69	7,92	—	—	8,12
$\dddot{\overline{Al}}$ und $\dddot{\overline{Fe}}$	—	—	9,00	1,15	$\dddot{\overline{Al}}$ 5,13
Glühverl.	14,50	13,80	15,00	14,70	12,77
	99,23	100,0	99,08	100,0	99,30

1. Ein Kalk-Ophiolith von Burgess, olivengrün, etwas krystallinisch, enthaltend 6,28 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ und 3,94 p. C. $\dot{Mg}\ddot{C}$.

2. Röthlichbrauner Ophiolith ebendaher, enthielt wenig kohlensaure Erden.

3. Grünlich-grauer, weicher, erdiger Ophiolith von der Insel Calumet, den die Indianer gern zu Pfeifen verarbeiten. Enthält keinen Kalk, aber eine Spur Magnesia und etwas Thon.

4. Honiggelbe Körner aus einem weissen Dolomit von Grenville.

5. Ophiolith von Syracus, N.-Y., oberes Silurisches. Schwärzlich bis weisslich-grün, oft durchscheinend, findet sich in einem sehr porösen Kalkstein, der hie und da mit Krystallen von Cölestin und Calcit erfüllt ist.

Folgendes ist die Zusammensetzung dreier Serpentine aus derselben Formation a und b, Retinalit Thomson's von Grenville, in weissem krystallinischen Kalk auftretend, spec. Gew. 2,476 — 2,525. Härte 3,5. Glanz harzähnlich, Bruch muschlig, durchscheinend honiggelb bis olivengrün. c dem vorigen ähnlich, von der Insel Calumet, spec. Gew. 2,362—2,381, blass wachsgelb.

	a.	b.	c.
$\dddot{\text{Si}}$	39,34	40,10	41,20
$\dot{\text{Mg}}$	43,02	41,65	43,52
$\overline{\dddot{\text{Fe}}}$	1,80	1,90	0,80
$\dot{\text{Na}}$	Spur.	0,80	—
$\dot{\overline{\text{H}}}$	15,09	15,00	15,40
	99,25	99,55	100,92

Die hier genannten Ophiolithe zeichnen sich durch Abwesenheit des Chroms und Nickels vor allen übrigen bekannten Serpentingesteinen aus, die, wenn nicht beide Metalle, wenigstens Chrom enthalten. Beide fand der Verf. ausser in den Ophiolithen der grünen Gebirge auch in den Dolomiten, Magnesiten, Steatiten, augitischen und actinolitischen Gesteinen Ost-Canadas, in den Serpentinen von New-Haven, Connecticut, Hoboken, New-Jersey, Californien, Cornwall, Portsoy (Schottland), der Vogesen, Corsica, Mt. Rosa und vom Harz. Frei von Nickel waren die Serpentine von Easton (Pennsylv.), Montville (New-Jersey), Phillipstown und Munroe (New-York), Modum (Norwegen) und Newburyport (Massachus.).

In Europa durchsetzen die Ophiolithe numulitische Schichten, in Amerika sind es veränderte Magnesiagesteine der laurentischen, silurischen und devonischen Formation.

XLVII.

Vorkommen des Schrötterits.

Dieses bisher blos in Steyermark gefundene Mineral kommt nach J. W. Mallet (Silliim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76. p. 79) auch in der Grfsch. Cherokee, Alabama vor. Es findet sich hier auf einem schwarzen bituminösen Schiefer zwischen der Kohlenformation und silurischen oder devonischen Gesteinen, aufliegend auf einer weissen kaolinähnlichen Masse. Es erscheint als eine $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Zoll dicke Inkrustation von stalaklitischer Structur mit pulvriger, matter, Eisenoxyd haltiger Oberfläche, gleicht auf dem Bruch arabischem Gummi und ist meist farblos, bisweilen schwach bräunlich, durchscheinend, von weissem Strich. Glanz glasig bis harzig, Bruch unvollkommen muschlig. Härte 3,5. Spec. Gew. 1,974.

Im Kolben giebt es schwach saures Wasser, wird hierauf mattweiss und stärker erhitzt hell lavendelblau; auf Kohle schwillt es auf, wird rauchgrau oder lavendelblau, später wieder weiss und bleibt unschmelzbar. Kobaltsolution färbt es blau, Borax und Phosphorsalz lösen es leicht auf zu durchsichtigen farblosen Perlen. Mit viel Soda giebt es unter Aufbrausen eine porcellanähnliche Perle, mit wenig Soda eine unschmelzbare weisse Schlacke. In Salzsäure leicht und völlig löslich, beim Erkalten Gallert bildend, nach dem Glühen schwer angreifbar.

Zusammensetzung in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	10,35	10,72
$\overline{\dddot{Al}}$	46,80	46,16
$\dot{H}$	41,12	41,07
$\dot{Zn}$	0,74	0,79
$\dddot{S}$	0,83	0,77
$\overline{\dddot{Fe}}\dot{Mg}$	Spuren.	
	99,84	99,51

Trotz aller übereinstimmenden Eigenschaften unterscheidet es sich vom Schrötterit durch einen Mehrgehalt von Wasser, denn die angeführten Zahlen entsprechen der Formel $\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}+20\dot{H}$, während der Schrötterit nur 18 Atome $\dot{H}$

enthält. Indessen da das Mineral mit 20 Atomen Wasser lufttrocken gewogen wurde und es unter 100° schon anfängt Wasser zu verlieren, Schrötter aber nicht angegeben hat, bei welcher Temperatur es getrocknet war, so ist ohne Zweifel zwischen beiden Identität anzunehmen.

Der kleine Gehalt an Schwefelsäure und Zinkoxyd (bei Schrötter's Mineral Kupferoxyd) scheint von zersetzten Schwefelverbindungen herzurühren, wie auch die meisten Allophan-Analysen Schwefelsäure und Kupferoxyd aufweisen.

XLVIII.
Analyse einiger Zeolithe.

Die nachstehend beschriebenen Zeolithe sammelte H. How (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXVI. No. 76 p. 30) in den Trappgesteinen, westlich von der Fundy-Bai, in Neu-Schottland.

1) *Faröelith.* Dieses bisher als Mesol bezeichnete Mineral hat schon Heddle unter dem Namen Faröelith abgesondert. Der Verf. fand es bei Port George in der Grfsch. Annapolis. Härte = 4,5 (Berzelius 3,5). Dünne Splitter schmelzen vor dem Löthrohr zu einem glasigen Email. Zusammensetzung nach der Formel

$$\dot{N}a\dddot{S}i + 2\dot{C}a\dddot{S}i + \dddot{A}l_3\dddot{S}i_2 + 8\dot{H}.$$

				Berechnet.
$\dot{N}a$	5,00	—	5,58	5,74
$\dot{C}a$	11,70	11,92	11,52	10,37
$\dddot{A}l$	29,31	29,98	29,52	28,57
$\dddot{S}i$	41,41	41,48	40,90	41,96
$\dot{H}$	12,83	12,87	12,49	13,34
	100,25	—	100,01	

2) *Mesolith.* Dieser Begleiter des Faröeliths ist weit reichlicher vorhanden und füllt ganze Höhlen im Mandelstein. No. 1 aus einem grossen Stück, welches aus mehren 2—3 Zoll langen Krystallen gebildet war, und ein wenig Stilbit anhängend, und den Eindruck eines sehr grossen

Analcim-Krystalls hatte. No. 2 ein faserig strahliges Exemplar, matt weiss und von dichtem Gefüge. No. 3 von Port George, fast durchsichtige prismatische Aggregate, mit Faröelith verwachsen.

Zusammensetzung $\dot{Na}\dddot{Si} + 2\dot{Ca}\dddot{Si} + 3\dddot{Al}\dddot{Si} + 8\dot{H}$.

	1.	2.	3.	Berechnet.
$\dot{Na}$	5,21	—	5,68	5,29
$\dot{Ca}$	9,63	9,63	9,55	9,57
$\dddot{Al}$	25,92	27,04	26,68	26,36
$\dddot{Si}$	46,84	46,48	46,71	46,46
$\dot{H}$	12,11	12,40	11,42	12,30
	99,79	—	100,04	

Die Formeln des Skolezits, Natroliths, Mesoliths und Faröeliths, welche in der Regel mit einander vorkommen, zeigen folgende nahe Beziehungen:

Skolezit $2\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H}$.
Natrolith $\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.
Mesolith $\dot{Na}\dddot{Si} + 2\dot{Ca}\dddot{Si} + 3\dddot{Al}\dddot{Si} + 8\dot{H}$.
Faröelith $\dot{Na}\dddot{Si} + 2\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}_3\dddot{Si}_2 + 8\dot{H}$.

3) *Epistilbit.* Kleine röthliche undurchsichtige Krystalle, gleichzeitig mit Stilbit im Trapp von Margaretville (a) und aus einem Cabinetsstück von unbekanntem Fundort Neu-Schottlands (b).

	a.	b.	Berechnet nach der Formel $\dot{Na}\dddot{Si} + 3\dot{Ca}\dddot{Si} + 4\dddot{Al}\dddot{Si}_3 + 20\dot{H}$.
$\dot{Na}$	0,99	2,10	2,49
$\dot{K}$	0,99	—	—
$\dot{Ca}$	7,00	7,87	6,76
$\dddot{Al}$	15,34	16,73	16,49
$\dddot{Fe}$	1,58	—	—
$\dddot{Si}$	58,57	58,35	58,78
$\dot{H}$	15,42	14,93	14,48
	99,89		

4) *Laumontit* ist sehr reichlich in der Localität bei Port George anzutreffen und stimmt mit der bekannten Zusammensetzung überein.

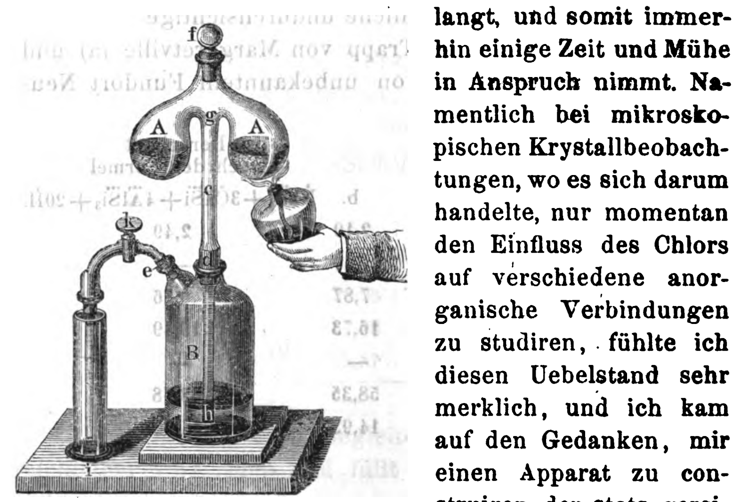
Ċa	12,07
$\dddot{\mathrm{Al}}$	21,64
S̈i	51,43
Ḣ	15,26
	100,44

XLIX.

Ueber einen Apparat, um gereinigtes Chlorgas vorräthig zu halten.

Von
Dr. **Gustav Genth.**

Bei chemisch-praktischen Arbeiten kommt man häufig in den Fall, kleine Mengen chemisch-reinen Chlorgases benutzen zu müssen, und dieses erfordert bekanntlich die Zusammenstellung eines Apparates, der, wenn auch nicht gerade complicirt, doch einen sorgsamen Verschluss verlangt, und somit immerhin einige Zeit und Mühe in Anspruch nimmt. Namentlich bei mikroskopischen Krystallbeobachtungen, wo es sich darum handelte, nur momentan den Einfluss des Chlors auf verschiedene anorganische Verbindungen zu studiren, fühlte ich diesen Uebelstand sehr merklich, und ich kam auf den Gedanken, mir einen Apparat zu construiren, der stets gereinigtes Chlorgas vorräthig halte.



Ich glaube, dass der hier abgebildete Apparat dieser Anforderung entspricht, und dass er namentlich den lästigen Chlorgeruch beseitigt. Der Apparat ist natürlich von Glas und besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: aus einer mehrere Liter fassenden tubulirten und mit einem eingeschliffenenGlashahn versehenen Flasche *B* und aus einer zweitheiligen Bauchretorte, die an einen hohlen, sehr starken cylinderförmigen Glasstab so angeblasen ist, dass sie oben bei *f* eine dickwandige mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehene Mündung und bei *g* eine Oeffnung erhält, die weit genug ist, um das bequeme Durchgehen des Gases nach unten zu gestatten.

Die Bauchretorten *AA* fassen jede etwa ein halbes Liter Wasser und sind so gleichmässig ausgeblasen und gut gekühlt, dass sie ohne Gefahr des Zerspringens von Aussen mit der Spirituslampe erwärmt werden können. Die hohle Glasstange *c*, welche die Retortenbäuche oben trägt, ist bei *d* luftdicht in die untere Flasche *B* eingeschliffen und geht in derselben nicht ganz bis auf den Boden herab. Im Uebrigen ist der Apparat leicht verständlich. Um mit Chlor zu operiren, entfernt man den eingeriebenen Stöpsel *f* und verschliesst mittelst eines Korkes, den man an einen langen Stift gesteckt hat, die Oeffnung *g*. Es ist dieses eine leichte Arbeit und schnell auszuführen, wenn der Apparat so construirt ist, dass die Oeffnung *f* oben weiter als *g* ist und das Durchgehen des Stopfens leicht gestattet. Nun füllt man die Mischung ein, nimmt den Kork bei *g* wieder heraus, verschliesst *f* und bringt in die untere Flasche *B* durch den Hahnen-Tubulus etwas (wasserhaltige) Schwefelsäure*) um dem durchgehenden Chlor die Feuchtigkeit und die Salzsäure zu entziehen. Die Handhabung des Apparates beim Gebrauch ist sehr einfach: man erwärmt mit einer Handspirituslampe die Retortenbäuche so lange bis das Chlor bei *h* austritt (der Hahn bei *k* muss natürlich offen sein), entfernt alsdann die Lampe und hat es nun jetzt ganz im Belieben, durch zeitweises oder fortgesetztes Erwärmen von einer oder auch

*) Etwa 1,40 spec. Gew.

gleichzeitig von 2 Retorten — verschiedene Mengen des Gases zu erhalten.

Beendigt man den Versuch, so hat man nur den Hahn bei *k* offen zu lassen, damit bei zunehmenden Gasdruck das Wasser in dem Cylinder *i* einen unschädlichen Abschluss des Gases bewirken könne: denn die Mischung in den Retortenbäuchen entwickelt bekanntlich auch dann noch Chlor, wenn die directe Erwärmung aufgehört hat.

Der Apparat lässt sich übrigens auch noch zu andern Versuchen und Operationen verwenden; ich benutze ihn z. B. zur Destillation des rohen Chloroforms, wobei er mir vortreffliche Dienste leistet: hierbei stelle ich die untere Flasche in kaltes Wasser und operire durch sehr gelindes allmähliches Anwärmen der Retorten.

L.

Ueber Rechts- und Linkspolarisationen mit den Instrumenten von Mitscherlich und Soleil.

Von

Friedrich Michaëlis in Magdeburg.

Einleitung.

In meiner Abhandlung über die Beschaffenheit der im Jahre 1857 gewachsenen Rüben in diesem Journ., Bd. LXXIV, p. 385, habe ich die Rechts- und Links-Polarisation von Zuckerlösungen in der Art angegeben:

1) Dass eine Rohrzucklösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthält, eine Drehung nach Rechts erfordere, die im Soleil'schen Instrumente 57,5 p. C., im Mitscherlich'schen Instrumente nach halb blau halb roth (bis zu welchem Farbenbild ich bei meinen Polarisationen drehe) 23° betrage.

2) Dass eine Auflösung von Rohrzucker, die bei 17,5° C. in 100 C. C. 15 Grm. Rohrzucker enthält, eine derartige Drehung im Soleil'schen Instrumente von 54,2 p. C. und im Mitscherlich'schen Instrumente von 21,67° bedinge.

3) Dass nach der Inversion dieser Rohrzuckerlösungen sich bei 15° C. eine Linksdrehung bei der 1. Art der Zuckerlösung im Soleil'schen Instrumente von 21,67 p. C. im Mitscherlich'schen von 8,45° und bei der 2. Art der Zuckerlösung im Mitscherlich'schen Instrumente von 7,96° herausstelle.

Bei der ersten mit der erforderlichen Vorsicht angestellten Beobachtung der Linksdrehung einer invertirten Rohrzuckerlösung der ersten Art wurde dieselbe bei 15° C. im Soleil'schen Instrumente zu 21,67 p. C., im Mitscherlich'schen zu 7,77° festgestellt.

Verhielten sich die Drehungen des Soleil'schen Instruments zu denen des Mitscherlich'schen wie 57,5 : 23, so konnten die Bestimmungen nicht richtig sein; denn 57,5 verhält sich zu 23 wie 21,67 zu 8,66.

Ich kam auf den Gedanken, die Drehung im Mitscherlich'schen Instrumente durch das Halten eines Brennglases von 4 Pariser Zoll Brennweite vor der Blendung des Analysators zu beobachten, und da fand ich bei jener Drehung im Farbenbilde zu viel blau, und dass bei dieser Art der Beobachtung die Drehung 8,45° betrage.

Wenn gleich durch obiges Verfahren die nach der Soleil'schen Drehung berechnete Mitscherlich'sche Drehung nicht erreicht worden war, so dass in meinen Bestimmungen noch irgend wo ein Fehler enthalten sein musste, so konnte ich doch, bis dieser gefunden war, meine Versuche zur Erforschung der Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben nicht aufschieben, beschloss vielmehr meine Versuche unter Anwendung des Brennglases bei den Links-Polarisationen mit dem Mitscherlich'schen Instrumente fortzusetzen und den noch obwaltenden Fehler erst später aufzusuchen. Hierzu konnte ich erst im Herbste 1858 gelangen; besonders da ich diese Versuche zu einer Zeit anzustellen wünschte, in welcher ich mit Leichtigkeit bei den Links-Polarisationen

die in den Lehrbüchern für dieselben angegebene Normaltemperatur von 15° C. anwenden konnte.

Dieserhalb erscheinen diese Versuche, die, wie ich glaube, zu einem nicht uninteressanten Resultate geführt haben, erst jetzt.

Ehe ich mich jedoch zur Beschreibung meiner Versuche wende, will ich noch Einiges vorausschicken.

Die Feststellung der Rechtspolarisationen des Rohrzuckers ist leicht, weil zu den Versuchen der Rohrzucker vorher in völliger Reinheit dargestellt werden kann, weil derselbe in seiner Beschaffenheit sich nicht verändert, so dass die Versuche immer mit derselben Substanz angestellt werden können, und weil die Temperaturen, bei denen die Versuche gewöhnlich angestellt werden, keinen Einfluss auf die Drehungen ausüben.

Anders verhält sich diess bei dem Fruchtzucker und seinen Links-Polarisationen.

Zu den Linkspolarisationen mit Fruchtzucker werden meistentheils Lösungen des Fruchtzuckers verwendet, die aus rechtspolarisirenden Rohrzuckerlösungen gebildet wurden.

Wie ich diess ausgeführt habe, findet sich in diesem Journale am angeführten Orte p. 392 angegeben. Macht man die Inversion auch noch so genau, so ist man nie sicher, dass sie vollkommen gelungen sei; denn der höchste Grad der Polarisation tritt wohl je nach der Temperatur, in welcher sich die Flüssigkeit nach ihrer Inversion befand, nach 1, 2 oder 3 Tagen, zuweilen aber gar nicht ein. Daher ist es zweckmässig, von der Flüssigkeit, die invertirt werden soll, einen grösseren Vorrath zu haben, damit die Inversion derselben mehrmals wiederholt werden kann, wenn durch die 1. oder 2. Inversion die richtige Grösse der Linkspolarisation nicht erreicht wurde. Ausserdem kommt in Anschlag, dass eine invertirte Zuckerlösung bald Veränderungen erleidet, die ihre Brauchbarkeit zu Polarisationen verhindert.

Ein anderer, nicht minder grosser Uebelstand ist der, dass sich die Linkspolarisation der Fruchtzuckerlösungen mit Erhöhung der Temperatur verringert.

Man darf nicht annehmen, dass die Flüssigkeit, welche man polarisiren will, die Temperatur des Zimmers hat, in welchem sie sich während mehrerer Stunden befand. Eben so wenig darf man die Temperatur der Flüssigkeit blos vor der Polarisation bestimmen, indem dieselbe während der Polarisation in der Polarisationsröhre durch die Lampe erwärmt wird. Es muss vielmehr die Temperatur der Flüssigkeit vor und nach der Polarisation bestimmt werden.

Bei der Polarisation ist es nöthig, die brennende Lampe erst vor den Appárat zu stellen, wenn die Beobachtung geschehen soll und die Lampe, so wie die Drehung vollendet ist, sofort vom Instrumente zu entfernen und nun erst die Grösse der Drehung abzulesen.

Man wiederholt dieses Verfahren in angemessenen Zeiträumen mehrere Male auf dieselbe Weise. Hierdurch habe ich es häufig erreicht, dass die Temperaturen vor und nach der Polarisation sich gleich blieben. Nur in diesem Fall ist der Versuch als völlig gelungen zu betrachten, denn es hat mir einige Mal geschienen, als ob bei vollkommen gefüllter und fest verschlossener Röhre der Einfluss der Temperatur geschwächt werde.

Die Bestimmung der Temperatur nach der Polarisation muss sofort auf die Weise erfolgen, dass man die Röhre aus dem Instrumente, ohne sie mit den Fingern zu berühren, herausnimmt, an dem einen Ende aufschraubt, etwas der Flüssigkeit ausgiesst und die Röhre in ein Cylinderglas stellt, um sofort in den Rest der Flüssigkeit ein dazu geeignetes genaues Celsius'sches Thermometer einzusenken und die Temperatur so schnell als möglich abzulesen.

Ehe ich diess Verfahren bei meinen Versuchen befolgte, habe ich oft sehr abweichende Resultate erhalten. Bei Befolgung desselben wurden die Versuche übereinstimmend und gestatteten auch, den Temperatureinfluss auf das Drehungsvermögen festzustellen. Hierbei fand ich, um die über 15° C. beobachteten Drehungen auf die Drehung bei 15° C. zurückzuführen, dass das Product der beobachteten Drehung mit der Temperatur-Differenz mit der Zahl 0,02233 multiplicirt und das Product hiervon der be-

obachteten Drehung hinzugerechnet, die Drehung für die Normaltemperatur angiebt. Umgekehrt muss bei Temperaturen unter 15° C. die Drehung für diese Temperatur mit der Temperatur-Differenz und der Zahl 0,02233 multiplicirt und das Product der Drehung bei der Normaltemperatur hinzugerechnet werden, um die Drehung für die niederere Temperatur zu erhalten.

Dass meine Versuche ein absolut richtiges Resultat gegeben haben, will ich bei den obwaltenden Schwierigkeiten nicht behaupten.

Neue Versuche zur Bestimmung der Polarisationen von Rohr- und Fruchtzuckerlösungen.

Bevor ich zu denselben schritt, schob ich am Mitscherlich'schen Instrumente, anstatt der dem Auge zugekehrten Blendung des Analysator, eine 1¼ Pariser Zoll lange Röhre an, in welche eine 5 Linien lange Röhre eingesetzt werden konnte, die an beiden Enden mit Blendungen versehen war. Diese Einsatzröhre konnte leicht entfernt und durch eine zweite mit Blendungen versehene Röhre ersetzt werden, in der sich ein Brennglas von 5 Pariser Zoll Brennweite befand.

Diese Einrichtung gestattet, mit dem in allen seinen Theilen von mir geprüften Mitscherlich'schen Instrumente Polarisationen mit und ohne Brennglas mit Leichtigkeit anzustellen.

Mit diesem Mitscherlich'schen Instrumente und einem Soleil'schen, das in einer 25 p. C. Rohrzucker enthaltenden Zuckerlösung 100 p.C. anzeigt, sind die folgenden Versuche angestellt.

Rechtspolarisationen von Rohrzuckerlösungen.

Eine Rohrzuckerlösung, die in 100 C.C. bei 17,5° C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthielt, polarisirte

A. Im Soleil'schen Instrumente 100°.

B. Im Mitscherlich'schen Instrumente

a) mit der leeren Blendung 39°,

b) mit der Blendung mit dem Brennglase 39°.

Polarisirt eine Zuckerlösung, die in 100 C.C. bei 17,5° C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält im Soleil'schen Instrumente 100 p. C. und im Mitscherlich'schen 39°, so polarisirt eine Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. bei 17,5° C. an Zucker enthält:

1) 15,919 Grm.
57,56 p.C. S.
22,45° M.
2) 15 Grm.
54,24 p.C. S.
21,15° M.
3) 1 Grm.
3,616 p.C. S.
1,410° M.

Bei allen meinen Versuchen zur Bestimmung des Zuckergehaltes verschiedener Flüssigkeiten bin ich bis jetzt von directen Versuchen mit Zuckerlösungen, die einen diesen Flüssigkeiten annähernden Gehalt von Zucker besassen ausgegangen. Hieraus entstanden die Angaben, dass eine Zuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Zucker enthalte,

57,5 p.C. S.
23° M.

polarisire, und dass eine Zuckerlösung, die bei 17,5° C. 15 Grm. Zucker enthalte,

54,2 p.C. S.
21,67° M.

polarisire.

Beim Soleil'schen Instrumente ist die Differenz zwischen der vorstehenden Berechnung und den directen Versuchen unbedeutend und das Resultat der Berechnung vorzuziehen.

Beim Mitscherlich'schen Instrumente ist die Differenz grösser. Hier ist ein Versuch mit der neuen Einrichtung dieses Instruments geboten.

Beim Polarisiren der eben genannten Zuckerlösungen stellte sich heraus:

A. dass die erste Art der Zuckerlösung
   a) mit der leeren Blendung 23°,
   b) mit der Blendung mit dem Brennglase 22,45°
   polarisire.

B. Dass die zweite Art der Zuckerlösung
   a) mit der leeren Blendung 21,67°,
   b) mit der Blendung mit dem Brennglase 21,15°
   polarisire.

Es zeigte sich also hier bei der Rechtspolarisation von Rohrzuckerlösungen, die weniger als 25 p. C. Zucker enthalten, unter Anwendung des Brennglases gerade die entgegengesetzte Erscheinung, wie ich sie zuerst bei der Linkspolarisation beobachtet hatte: dass hier mit Anwendung des Brennglases zu halb roth halb blau weit weniger gedreht werden könne als ohne dasselbe.

Indem die Drehungen beim Mitscherlich'schen Instrumente unter Anwendung des Brennglases vollkommen, wie beim Soleil'schen Instrumente, den Quantitäten des Zuckers entsprechen, die bei 17,5° C. in 100 C.C. Zuckerlösung enthalten sind; so findet man auch bei den beschriebenen Soleil'schen Instrumente und bei dem mit einem Brennglase versehenen Mitscherlich'schen Instrumente den Gehalt an Zucker von 100 C.C. einer Zuckerlösung in Grammen, wenn man in die beobachteten Drehungen beim Soleil'schen Instrumente mit 3,616, beim Mitscherlich'schen mit 1,41 dividirt.

Linkspolarisationen von Fruchtzuckerlösungen.

Ich habe in meiner Abhandlung über die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben angeführt, dass ich die Linksdrehungen einer Fruchtzuckerlösung, die aus einer Rohrzuckerlösung gebildet war, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthielt, mit dem Soleil'schen Instrumente zu 21,67 p.C., mit dem Mischerlich'schen Instrumente ohne Brennglas zu 7,77°, und durch Vorhaltung eines Brennglases zu 8,45 bestimmt habe. Ferner habe ich angegeben, dass meine damaligen Versuche um eine Linksdrehung, die bei einer höheren oder niedereren Temperatur als die Normaltemperatur be-

obachtet wurde, auf diese Normaltemperatur zurückzuführen, die Zahl 0,02233 festgestellt hatten, mit welcher bei einer höhern Temperatur das Product der beobachteten Drehung mit der Temperaturdifferenz multiplicirt, ein Product giebt, das der beobachteten Drehung hinzu gerechnet, die Drehung für die Normaltemperatur angiebt, und dass umgekehrt bei einer niederen Temperatur als die Normaltemperatur, die Drehung der Normaltemperatur mit der Temperaturdifferenz und der Zahl 0,02233 zu multipliciren und das Product der Drehung der Normaltemperatur hinzuzurechnen sei, um die Drehung für diese Temperatur zu erhalten und mit der beobachteten vergleichen zu können.

Zur Prüfung dieser Angaben wurde wie folgt verfahren:

Eine Auflösung von reinem Zucker, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. dieses Zuckers enthielt, wurde der Inversion unterworfen. Bei 15° C. war die Linksdrehung im Soleil'schen Instrumente 37,64 p.C., im Mitscherlich'schen Instrumente

a) mit der leeren Blendung 13,5°,

b) mit der Blendung mit dem Brennglase 14,68°.

Bei 17,5° C. war diese Drehung

35,65 p.C. S.

13,90° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Eine Lösung desselben Zuckers, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 15,919 Grm. Zucker enthielt, polarisirte nach ihrer Inversion bei 15° C.

21,67 p.C. S.

7,77° M. mit der leeren Blendung

8,45° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Bei 17,5° C. polarisirte sie

20,52 p.C. S.

8,00° M. mit der Blendung mit dem Brennglase.

Von diesem Versuche an habe ich bei den Polarisationen mit dem Mitscherlich'schen Instrumente immer nur die Blendung mit dem Brennglase angewendet, es beziehen sich also von jetzt an alle Angaben über Drehun-

gen dieses Instruments auf Drehungen desselben mit der Bléndung mit dem Brennglase.

Diese Versuche wurden angestellt mit Auflösungen von käuflicher Raffinade, um als Beispiele zu Versuchen mit den Polarisationsinstrumenten von Mitscherlich und Soleil zu dienen.

Erstes Beispiel.

Eine Lösung käuflicher Raffinade, zu der auf 100 C.C. bei 17,5° C. 27,6525 Grm. solcher Raffinade verwandt waren, polarisirte

99,5 p.C. S.
38° M.

Hiernach waren in 100 C.C. der Lösung bei 17,5° C. 27,51 Grm. reiner Zucker enthalten.

Nach der Inversion polarisirte die Lösung bei 17,5° C.

32,25 p.C. S.
12,55° M.

a) Berechnung nach Soleil.

27,51 Grm. Raff.: 32,25 p.C. S. = 27,6525 Grm. Raff.: 32,417 p.C. S.

$$(32{,}417 \times 2{,}5 \times 0{,}02233) + 32{,}417 =$$
$$34{,}226 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{\ 3{,}4226} \text{ giebt}$$
$$37{,}6486$$

Es waren also 0,0086 p.C. S. zu viel

$$37{,}6486 : 32{,}25 = 37{,}64 : 32{,}243.$$

Wäre die Beobachtung 32,243 gewesen, so hätte sich 27,51 : 32,243 = 27,6525 : 32,41 verhalten.

$$(32{,}41 \times 2{,}5 \times 0{,}02233) + 32{,}41$$
$$= 34{,}219 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{\ 3{,}4219}$$

37,6409 = der Polarisation einer reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Bei 17,5° C. ist daher die Polarisation einer solchen Lösung wie angegeben wurde:

$$32{,}41 + \tfrac{1}{10}$$
$$\underline{3{,}241}$$
$$35{,}65$$

b) Berechnung nach Mitscherlich.

27,51 Grm. Raff.: 12,55° M. = 27,6525 Grm. Raff.: 12,615° M.

$$(12,615 \times 2,5 \times 0,02233) + 12,615 = 13,319.$$

$$\begin{array}{r} 13,319 + \frac{1}{10} \\ = \underline{\ \ 1,3319} \text{ giebt} \\ 14,6509 \end{array}$$

Es fehlen zu 14,68° 0,029°.

14,6509 : 12,55 = 14,68 : 12,575.

Hätte die Beobachtung 12,575 betragen, so verhalten sich: 27,51 : 12,575 = 27,6525 : 12,64.

$$(12,64 \times 2,5 \times 0,02233) + 12,64 =$$

$$\begin{array}{r} 13,3456 + \frac{1}{10} \\ = \underline{\ \ 1,33456} \\ 14,68016 \end{array}$$

= der zu 14,68° angegebenen Polarisation einer solchen Lösung und gleich der 13,90° angegebenen Polarisation derselben bei 17,5° C., da

$$\begin{array}{r} 12,64 + \frac{1}{10} \\ = \underline{\ \ 1,264} \\ 13,905 \end{array}$$

betragen.

Zweites Beispiel.

Eine Raffinadelösung zu der zu 100 C.C. bei 17,5° C. 15,919 Grm. käuflicher Raffinade verwendet worden waren, polarisirte:

57,1 p.C. S.
22,7° M.

Sie enthielt demnach bei 17,5° C. in 100 C.C. nur 17,7917 Grm. Zucker.

Nach der Inversion polarisirte sie bei 17,5° C. nach Links

18,5 p.C. S.
7,22 M.

a) Berechnung der Soleil'schen Polarisation.

Wenn bei 17,5° C. 15,7917 Grm. Zucker 18,5 p.C. S. polarisiren, so polarisiren 15,919 Grm. 18,649 p.C. S.

$$(18,649 \times 2,5 \times 0,02233) + 18,649 =$$

$$\begin{array}{r} 19,659 + \frac{1}{10} \\ = 21,659 \text{ p.C.} \end{array}$$

Es fehlten 0,011 p.C. S.

21,659 : 18,5 = 21,67 : 13,5098.

Wäre die Beobachtung 18,5098 gewesen, so verhalten sich: 15,7917 : 18,5098 = 15,919 : 18,659.

$$(18{,}659 \times 2{,}5 \times 0{,}02233) + 18{,}659 =$$

$$19{,}7006 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{1{,}97006}$$
$$21{,}67066$$ = der zu 21,67 p. C. angegebenen Polarisation einer solchen reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Bei 17,5° C. ist also die Polarisation einer reinen Raffinadelösung

$$18{,}659 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{1{,}8659}$$
$$20{,}5249$$ oder wie angegeben wurde 20,52 p.C. S.

b) Berechnung der Polarisation nach Mitscherlich.

Wenn bei 17,5° C. 15,7917 Grm. Zucker 7,22° M. polarisiren, so polarisiren 15,919 Grm. 7,2781° M.

$$(7{,}2781 \times 2{,}5 \times 0{,}02233) + 7{,}281 =$$

$$7{,}6844 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{0{,}76844}$$
$$8{,}45284$$

Es waren also 0,00284° M. zu viel.

8,45284 : 7,22 = 8,45 : 7,2178.

Die Beobachtung hätte also sein sollen: 7,2178.

Denn es verhalten sich

15,7917 : 7,2178 = 15,919 : 7,276.

$$(7{,}276 \times 2{,}5 \times 0{,}02233) + 7{,}276 =$$

$$7{,}682 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{0{,}7682}$$
$$8{,}4502$$ = der angegebenen Polarisation einer solchen reinen Raffinadelösung bei 15° C.

Die Polarisation dieser Lösung bei 17,5° C. ist:

$$7{,}276 + \tfrac{1}{10}$$
$$= \underline{0{,}7276}$$
$$8{,}0036$$

Angegeben wurde sie zu 8,00.

Dieselbe Auflösung polarisirte bei 12° C.
20,85 p.C. S.
8,15° M.

a) Berechnung der Soleil'schen Polarisation.

Da eine solche Zuckerlösung bei 15° C., wenn 15,919 : 21,67 = 15,7917 : 21,4967 p.C. S. polarisiren würde und der 11. Theil von 21,4967 zehn Mal genommen = 19,5424 ist; die Beobachtung bei 15° C. also 19,5424 p.C. S. ergeben müsste, so findet man die Polarisation einer solchen Zuckerlösung bei 12° C., wenn man berechnet:

$$(19,5424 \times 3 \times 0,02233) + 19,5424 = 20,8515.$$

Beobachtet waren 20,85 p.C.

b) Berechnung der Mitscherlich'schen Polarisation.

Da eine solche Zuckerlösung bei 15° C. 15,919 : 8,45 = 15,7917 : 8,38243 polarisiren würde und hiervon der 11. Theil 10 Mal genommen 7,6203 ist, so findet man die Polarisation einer solchen Zuckerlösung bei 12° C., wenn man rechnet:

$$(7,6203 \times 3 \times 0,02233) + 7,6203 = 8,1308^{\circ}.$$

Die Beobachtung hatte 8,15° ergeben.

Dieselbe Auflösung polarisirte ferner bei:

12,5°	C.	20,70	p.C. S.	8,05°	M.
13°	„	20,4	„ „	7,95°	„
16,5°	„	18,9	„ „	7,36°	„
17°	„	18,7	„ „	7,30°	„
18,5°	„	18,1	„ „	7,05°	„

Auf die vorstehende Weise berechnet hätten die beobachteten Polarisationen sein sollen:

12,5°	C.	20,7333	p.C. S.	8,0860°	M.
13°	„	20,4152	„ „	7,9619°	„
16,5°	„	18,9093	„ „	7,3746°	„
17°	„	18,7071	„ „	7,2957°	„
18,5°	„	18,1259	„ „	7,0691°	„

Die Linkspolarisationen einer solchen Auflösung von reinem Rohrzucker sind hiernach nach ihrer Inversion zufolge der vorstehenden directen Beobachtungen und der

Beobachtungen, die durch Berechnung rectificirt wurden mit Hinzurechnung von $\frac{1}{10}$ der beobachteten Polarisation:

12°	C.	23,1216	p.C.	S.	9,0174°	M.
12,5°	„	22,9944	„	„	8,9678°	„
13°	„	22,6378	„	„	8,8287°	„
15°	„	21,6700	„	„	8,4500°	„
16,5°	„	20,9574	„	„	8,1744°	„
17°	„	20,7438	„	„	8,0901°	„
17,5°	„	20,5200	„	„	8,0000°	„
18,5°	„	20,0992	„	„	7,8387°	„

Drehungen von Fruchtzuckerlösungen mit verschiedenem Zuckergehalte bei 15° und 17,5° C.

Erfordert eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 15° C.

a) im Soleil'schen Instrumente eine Drehung von 37,64 p. C. nach Links, so erfordert:

1) eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 15,919 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 15° C. eine Drehung von 21,67 p.C.

2) Eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 15 Grm. Rohrzucker enthält eine Drehung von 20,42 p.C. S.

3) Eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. 1 Grm. Rohrzucker enthält eine Drehung von 1,36118 p.C. S.

Man erhält also im Soleil'schen Instrument bei der Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die durch Inversion einer Rohrzuckerlösung gebildet wurde, den Rohrzuckergehalt für 100 C.C. dieser Lösung in Grammen, wenn man in ihre Linkspolarisation, die bei 15° bestimmt oder für diese Temperatur berechnet wurde, mit 1,36118 dividirt.

b) Im Mitscherlich'schen Instrumente 14,68° nach Links, so erfordern die vorstehend bezeichneten Lösungen:

1) 8,45° M.
2) 7,96° M.
3) 0,53085 M.

Man muss also hier zur Auffindung des Rohrzuckergehaltes in Grammen in 100 C.C. der zur Inversion ver-

wendeten Lösung, die für 15° C. bestimmte Drehung mit 0,53085 dividiren.

Erfordert eine Rohrzuckerlösung, die bei 17,5° C. in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, nach ihrer Inversion bei 17,5° C.:

a) im Soleil'schen Instrumente 35,65 p.C. Drehung, so ist die Drehung in jeder der vorstehend angegebenen Zuckerlösungen und zwar in:

1) 20,52 p.C. S.
2) 19,34 „ „
3) 1,2892 „ „

Der Divisor zur Auffindung des Gehalts an Rohrzucker in 100 C.C. der Rohrzuckerlösung, die zur Inversion verwendet wurde, ist also, wenn die Drehung bei 17,5° C. bestimmt wurde 1,2892.

b) Im Mitscherlich'schen Instrumente 13,90° Drehung, so ist die Drehung einer jeden der angegebenen Zuckerlösungen also in:

1) 8,00° M.
2) 7,54° M.
3) 0,5028 M.

und letztere Zahl der Divisor zur Auffindung des Rohrzuckergehalts in Grammen in 100 C.C. der invertirten und bei 17,5° C. polarisirten Zuckerlösung.

Bestimmung des Gehalts an Fruchtzucker in Flüssigkeiten, deren Drehungen bei 15° und 17,5° C. bestimmt wurden.

1) Bestimmungen bei 15° C.

Da 27,6525 Grm. Rohrzucker, die bei 17,5° C. in 100 C.C. Zuckerlösung enthalten sind, durch Inversion zu 29,107 Grm. Fruchtzucker werden, so ist die Drehung für ein Gramm Fruchtzucker oder der Divisor zur Bestimmung seines Gehalts in 100 C.C. der Auflösung bei 17,5° C.; die Drehung bestimmt bei 15° C.

a) Beim Soleil'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 37,64 p.C. S. = 1 Grm. Fruchtzucker: 1,29316 p.C.

b) Beim Mitscherlich'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 14,68° M. = 1 Grm. Fruchtzucker: 0,504346 M.

2) Bestimmung bei 17,5° C.

Hier ist die Drehung für ein Gramm Fruchtzucker und der Divisor zur Berechnung des Fruchtzuckergehalts

a) beim Soleil'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 35,65 p.C. = 1 Grm. Fruchtzucker: 1,22479 p.C. S.

b) Beim Mitscherlich'schen Instrumente 29,107 Grm. Fruchtzucker: 13,90° M. = 1 Grm. Fruchtzucker: 0,47768 M.

Grösse der Zunahme der Drehung von 1 Grm. Fruchtzucker mit der Abnahme der Temperatur.

In den vorstehenden Versuchen hängt die Zunahme der Drehung der Fruchtzuckerlösungen mit der Abnahme der Temperatur nicht blos ab von der Zunahme des Drehungsvermögens des Fruchtzuckers, sondern auch von dem Vorhandensein einer grössern Menge Fruchtzucker in demselben Volum.

Nimmt man an, dass das specifische Gewicht einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. Rohrzucker enthält, bei 17,5° C. 1,1061 betrage, und dass diess Gewicht bei 15° C. 1,1067 sei, so sind in einer solchen Rohrzuckerlösung bei dieser Temperatur in 100 C.C. 27,6675 Grm. Rohrzucker enthalten, die zu 29,1228 Grm. Fruchtzucker werden.

Das Drehungsvermögen von 1 Grm. Fruchtzucker bei 15° C. ist hiernach

a) im Soleil'schen Instrumente:

$$\frac{37,64}{29,1228} = 1,29247,$$

b) im Mitscherlich'schen Instrumente:

$$\frac{14,68}{29,1228} = 0,50407.$$

Zieht man von dieser Drehung, die bei 17,5° C. für ein Gramm Fruchtzucker berechnete Drehung ab, also:

a) bei den Bestimmungen im Soleil'schen Instrumente:

$$\begin{array}{r l} 1,29247 & \text{p.C. S.} \\ -\ 1,22479 & \text{„ „} \\ \hline =0,06768 & \text{„ „} \end{array}$$

b) bei den Bestimmungen im Mitscherlich'schen Instrumente:

$$\begin{array}{r l} 0{,}50407^{\circ} & M. \\ -\ 0{,}47768 & „ \\ \hline =\ 0{,}02639 & „ \end{array}$$

so beträgt die Verminderung der Drehung von einem Gramm Fruchtzucker bei Erhöhung der Temperatur um 2,5° C.

0,06768 p.C. S.
0,02639° M.;

also für ein Gramm Fruchtzucker bei Erhöhung der Temperatur um 1° C.:

0,02707 p.C. S.
0,001055° M.

Schlussbemerkungen.

Auf das Resultat der Berechnung hat es keinen Einfluss, ob man mit dem Mitscherlich'schen Instrumente zur Grenze von blau und violett oder zu halb blau halb roth ohne oder mit dem Brennglase polarisirt.

Herr Dr. Pohl hat bei seinen Versuchen die Grenze von blau und violett zum Grunde gelegt, oder nach Einschaltung eines das Sehfeld senkrecht halbirenden Glimmerblättchens hinter dem Polarisator ohne Zuckerlösung den Analysator des Instruments bis das Glimmerblättchen blauviolett war, gedreht und hierauf nach Einschaltung der Zuckerlösung den Analysator weiter bis zu derselben Färbung des Glimmerblättchens gedreht, wobei die Grade der zweiten Drehung mit den Graden der Drehung ohne Glimmerblättchen bis zur Grenze von blau und violett übereinstimmten.

Bei beiden Drehungsarten polarisirte eine Rohrzuckerlösung, die in 100 C.C. 27,6525 Grm. Zucker enthielt: 36,87° M.

Die Drehung für halb blau halb roth ist ohne und mit dem Brennglase 39° M.

Beide zuerst genannten Arten der Drehung müssen sich also zu der Drehung zu halb blau halb roth, wie 36,87° : 39°, verhalten.

Pohl giebt die Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die bei 17,5° C. 29,107 Grm. Fruchtzucker enthält bei 15° C. zu 12,756° M., an: 36,87 : 39 = 12,756 : 13,497.

Ich habe die Polarisation zu halb blau halb roth ohne Brennglas zu 13,5° M. gefunden.

Pohl giebt die Linkspolarisation einer Fruchtzuckerlösung, die bei 17,5° C. 16,756 Grm. Fruchtzucker enthält, bei 15° C. zu 7,345° M. an: 36,87 : 39 = 7,345 : 7,769.

Ich habe diese Polarisation zu halb blau halb roth, ohne Brennglas zu 7,77 bestimmt.

Ohne Brennglas habe ich also Linkspolarisationen erhalten, die völlig mit denen von Pohl übereinstimmen.

Zum Gebrauch des Brennglases wurde ich durch das Soleil'sche Instrument geführt. Verhalten sich die Polarisationen im Mitscherlich'schen Instrumente zu halb blau halb roth, mit und ohne Brennglas zu denen im Soleil'schen Instrumente wie 39 : 100, so geben 7,769° M. 19,9 p.C. S. und 13,497° M. 34,61 p.C. S.

Die Polarisationen im Soleil'schen Instrument waren 21,67 p.C. S. und 37,64 p.C. S. 37,64 p.C. S. und 21,67 p.C. S. geben in dem Verhältniss, wie 100 : 39, für das Mitscherlich'sche Instrument 14,68° M. und 8,45° M.; also genau die mit dem Brennglase bestimmmten Polarisationen.

Also auch nur unter Anwendung des Brennglases giebt das Mitscherlich'sche Instrument bei der Linksdrehung zu halb blau halb roth mit dem Soleil'schen Instrumente gleichlaufende Drehungen.

Da nun alle Polarisationen, sowohl die Rechts- als die Linkspolarisationen, im Mitscherlich'schen Instrumente sich bei Anwendung des Brennglases zu denen im Soleil'schen Instrumente wie 39 : 100 verhalten, und sich ferner die Polarisationen im Mitscherlich'schen Instrumente mit der Blendung mit dem Brennglase zu halb blau halb roth sehr genau einstellen lassen, so ist das Mitscherlich'sche Instrument mit obiger Einrichung höchst brauchbar zu Versuchen in alle Arten von Polari-

sationen. Es empfiehlt sich dasselbe ferner durch seinen geringen Preis, seine einfache Zurichtung, bei der jeder eintretende Mangel vom Besitzer selbst beseitigt werden kann, und dadurch, dass man durch Anwendung des von Pohl angegebenen Glimmerblättchens und der von mir angegebenen Blendung mit dem Brennglase den Zuckergehalt mit demselben Instrumente auf vier verschiedene Weisen bestimmen kann.

LI.
Notizen.

1) *Alloxan und saure schwefligsaure Alkalien.*

Die Verbindungen des Alloxans mit sauren schwefligsauren Alkalien hat Dr. Wuth (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 41) untersucht und darüber Folgendes mitgetheilt:

Die *Verbindung mit dem Kalisalz*, $C_8H_3N_2O_9 + \dot{K}\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$, erhält man durch Eintragen von Alloxan in die gelind erwärmte concentrirte Lösung des sauren schwefligsauren Kalis bis zur Sättigung. Das Filtrat setzt bald grosse Krystalle der Verbindung ab, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und bei 100° unter Verlust des Krystallwassers sich röthen.

Die *Verbindung mit dem Natronsalz*, $C_8H_3N_2O_9 + \dot{Na}\ddot{S}_2 + 3\dot{H}$, wie die vorige gewonnen, bildet leichter lösliche grosse Krystalle, deren Wassergehalt unter 100° weggeht, indem sie sich ebenfalls röthen.

Die *Verbindung mit dem Ammoniaksalz*, $C_8H_3N_2O_9 + \dot{N}H_4\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$, ist noch leichter löslich als die beiden vorigen, und kann kalt bereitet werden.

Mit andern Metallen liessen sich durch Fällung keine Verbindungen gewinnen, in denen Alloxan mit enthalten gewesen wäre.

Die Verbindung des Alloxans mit schwefliger Säure, welche Gregory in Form grosser verwitternder Krystalle

erhielt (s. dies. Journ. XXXIII, 280) gelang dem Verf. darzustellen nicht. Er erhielt vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur Alloxan wieder aus der Lösung, bei höherer Temperatur Alloxantin. Dagegen ist die Kaliverbindung Gregory's höchst wahrscheinlich die oben beschriebene.

Alloxantin scheint keine Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien zu geben, mit der heissen Lösung des Ammoniaksalzes liefert es Krystalle von dialursaurem Ammoniak.

---

2) *Harnoxyd, ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers. Sarkin und Hypoxanthin identisch.*

Die zuerst von Marcet unter dem Namen Xanthicoxyd erwähnte, von deutschen Chemikern Harnoxyd oder harnige Säure genannte Substanz hat Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 314) als einen normalen Bestandtheil des thierischen Körpers erkannt. Er fand sie nämlich im Harn des Menschen, in der Milz, Pancreas, Leber und im Hirn des Ochsen, in der Thymus des Kalbes und im Muskelfleisch von Pferd, Ochs und Fisch. In krankhaften Zuständen fand sie sich bei Milztumor in der Milz, bei acuter gelber Atrophie in der Leber.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit dem von Liebig und Wöhler beschriebenen und analysirten Harnoxyd überein.

Das von Strecker beschriebene Sarkin (s. dies. Journ. LXXII, 116) ist identisch mit dem Hypoxanthin des Verf. Die Differenz in der Angabe der Löslichkeit und dem Verhalten gegen Salzsäure rührten davon her, dass dem Hypoxanthin des Verf. etwas Harnoxyd beigemengt war. Dieses war aus Milz dargestellt und es ist vermöge der Aehnlichkeit in den Eigenschaften beider Körper eine genaue Trennung derselben schwierig. Die Analyse dagegen war mit reinem Hypoxanthin aus Muskelsubstanz angestellt.

---

3) *Ueber das Arbutin.*

Das von Kawalier zuerst dargestellte Arbutin (s. dies. Journ. LVIII, 195) hat Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 228) von Neuem untersucht und ist in Bezug auf seine Spaltungsproducte zu andern Resultaten gelangt.

Die Methode der Darstellung war dieselbe, wie sie Kawalier befolgte, und die Eigenschaften und procentige Zusammensetzung des Arbutins stimmten ebenfalls überein. Aber Strecker giebt eine andere Formel wegen der andern Spaltungsproducte. Nach ihm ist krystallisirtes Arbutin $= C_{24}H_{16}O_{14} + \dot{H}$.

Wenn Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so bekommt die Lösung die Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, was sie vorher nicht thut. Schüttelt man die Lösung mit Aether, so zieht dieser eine krystallisirbare Substanz mit den Eigenschaften des Arctuvins aus. Diese Substanz ist indessen nichts anderes als *Hydrochinon*. Damit stimmten die Analyse und alle Eigenschaften überein.

		Berechnet $C_{12}H_6O_4$.
C	65,3	65,5
H	5,5	5,5

Das Arbutin spaltet sich demnach in Zucker und Hydrochinon: $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\dot{H} = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Es entspricht also dem Salicin und das Hydrochinon dem Saligenin. Obwohl beide Gruppen sich durch eine Differenz von C_2H_2 von einander unterscheiden, scheinen sie doch keine Homologa. Denn das aus dem Hydrochinon entstehende Chinon steht in keiner chemischen Parallele mit dem aus dem Saligenin auf änliche Art entstehenden Salicylwasserstoff.

Der Verf. meint, dass im Hydrochinon das zweiatomige Radical $C_{12}H_4O_2$ enthalten sei, welches durch Wasserstoffverlust und Aufnahme von Sauerstoff in das zweiatomige Säureradical $C_{12}H_2O_4$ übergeht.

Chinon $C_{12}H_4O_2 \} O_2$

Hydrochinon $\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Chinonsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Durch Braunstein und Schwefelsäure geht das Hydrochinon in Chinon und Ameisensäure über; durch Chlorgas und Wasser in die gelben Krystalle des gechlorten Chinons. Mit Brom bildet es theils flüssige, theils krystallisirte Verbindungen.

Salpetersäure verwandelt das Arbutin in goldglänzende Nadeln, die in Alkohol und Wasser, wenig in Aether sich lösen und mit Kali roth sich färben. Dieser Nitrokörper spaltet sich durch Kochen mit Säuren in Zucker und einen in Aether leicht löslichen krystallisirbaren Stoff, der sich in Ammoniak mit purpurvioletter Farbe löst.

---

4) *Empfindliches Reagens auf Cinchonin.*

Als sehr gutes Reagens auf Cinchonin, welehes zugleich scharfes Unterscheidungsmittel von Chinin ist, empfiehlt J. W. Bill (Sillim. Journ. Juli 1858) das Kaliumeisencyanür.

Wenn ein Chininsalz mit Blutlaugensalz versetzt wird, so entsteht bei Ueberschuss des erstern ein gelblich weisser wolckiger Niederschlag, der sich in der Wärme und leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, ohne dass ferner eine Veränderung eintritt. Wird aber ein Cinchoninsalz mit demselben Reagens vermischt, gleichgültig ob im Ueberschuss oder nicht, ob in verdünnter oder concentrirter Lösung, so entsteht ein gelblich weisser käsiger Niederschlag, der in gelinder Wärme sich löst und beim Erkalten in Gestalt goldgelber glänzender Krystalle wieder ausscheidet. Diese Krystalle sind flache keilförmige, über einander geschichtete Platten, welche im Ueberschuss von Kaliumeisencyanür nicht löslich sind und von Mineralsäuren im Kochen zerlegt werden. Daher man bei Anstellung der Reaction Ueberschuss von letztern und zu starkes Erwärmen vermeiden muss.

Kein anderes Alkaloid zeigt dasselbe Verhalten.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1858.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXIII—LXXV.

A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

